

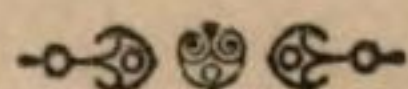
Diss 2161 (13)

Ueber die
Eigenschaften des Arsens
und die Methoden,
dasselbe bei Vergiftungen zu entdecken,

mit einer

U n t e r s u c h u n g

über das Vorkommen des Arsens in
menschlichen Knochen.

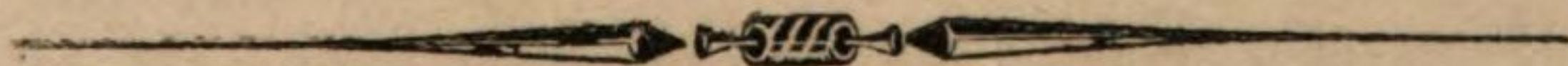


Inaugural-Abhandlung,

mit Genehmigung der medicinischen Facultät zu Würzburg
dem Drucke übergeben

von

Chr. Nicol. Heinr. Hansmann,
der Medicin, Chirurgie und Geburtshülfe Doctor.



WÜRZBURG.

Druck der Carl Becker'schen Universitäts - Buchdruckerei.

1 8 4 4.

Ueber die

Häufigkeit der Arsen

und die Methoden

derselben bei Vergiftungen zu entdecken

von einer

U n t e r s u c h u n g

über das Vorkommen des Arsens in
menschlichen Knochen.

Leipzig - Abhandlung

mit Genehmigung der medicinischen Facultät zu Wetzlar
dem Drucke übergeben

von

Dr. Nicol. Meinel, Kassenrath

der Medicin, Chirurgie und Geburtshilfe in Wetzlar.

WETZLAR

Verlag des Carl Neubauer'schen Universitäts - Buchhandels

Med.
Bibl.
n

S e i n e m
hochverehrten Lehrer
dem Herrn
Dr. Franz Rinecker,

ordentlichem öffentlichen Professor der Arzneimittellehre und
Poliklinik an der Julius - Maximilians - Universität

w i d m e t

diese Abhandlung

als einen geringen Beweis seiner Hochachtung

der Verfasser.

Einleitung.

Unter allen Giften ist keines, welches so häufig, wie die Verbindungen des Arsens (denn das Arsen selbst wirkt im metallischen Zustande nicht giftig) mit andern Elementarstoffen, namentlich mit Sauerstoff, und zwar am meisten als arsenige Säure, zu absichtlichen wie zufälligen Vergiftungen dient. Ja unter 94 Vergiftungsfällen, die als Gegenstand gerichtlicher Untersuchungen von 1825 bis 1832 durch die Gazette des Tribunaux in Frankreich mitgetheilt wurden, waren 54 durch arsenige Säure bewirkt. Die arsenige Säure wird vorzugsweise benutzt, weil sie ein sicheres, schon in kleiner Menge tödlich wirkendes, und schwer vom Opfer zu erkennendes Gift ist, das sich weder durch Geruch, noch auffallenden Geschmack auszeichnet. Die Nachweisung und Ausmittelung des Arsens, die bei anorganischen Verbindungen keine grosse Schwierigkeit hat, ist dagegen um so mühsamer bei Ausmittelung in organischen Gemengen. Die Art seines Vorkommens wird daher häufig

fig Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen, und viele Aerzte und Chemiker machten deshalb denselben zur Aufgabe ihrer Forschungen. Namentlich wurde dieser Gegenstand seit 1836, wo *James Marsh* eine neue Methode zur Ausmittlung des Arsens bekannt machte, und diese darauf in dem Prozesse der Laffarge zu Tulle eine Rolle spielte, so wie auch durch die Widersprüche und Streitigkeiten, in welche französische Chemiker bei jenem Prozesse geriethen, mit grosser Vorliebe vielseitig bearbeitet. So entstanden denn seit jener Zeit Anweisungen und Methoden, das Arsen in organischen Substanzen und Gemengen nachzuweisen, in Menge, die in der Mehrzahl als Variationen und Verbesserungen der *Marsh'schen* Methode sich geltend machten.

Das Resultat aller Forschungen und Arbeiten ist ein sehr fruchtbringendes gewesen; denn nicht allein lehrt uns die Chemie Reagentien kennen, durch welche die kleinsten Mengen des Arsens in anorganischen Verbindungen und Gemengen auf das Bestimmteste auszumitteln sind, sondern wir besitzen auch eine Menge Anweisungen, Arsen und seine Verbindungen in organischen Gemengen, die eine unmittelbare Anwendung der Reagentien für Arsen durchaus nicht zulassen, vielmehr grosse Schwierigkeiten bei Ausmittlung desselben darboten, mehr oder weniger leicht und sicher aufzufinden, so dass es in den meisten Fällen gelingt, die Verbindung des Arsens mit einem andern Elementar-Stoffe oder mehreren derselben, welche in dem organischen Gemenge sich befinden, auszumitteln, jedenfalls aber des Arsens ge-

ringste Mengen aufzufinden. Man hat das Arsen noch nach Jahren in den Ueberresten der Leichen, selbst in den halb verfaulten Särgen, aufgefunden und es ist anzunehmen, dass bei 100 Untersuchungen, wo wirklich Arsen in den zu untersuchenden Substanzen ist, wenigstens 99 mal dem Richter Arsen in metallischer Form vorgelegt werden kann.

Da nun die Kenntniss der Verfahrungsarten, Arsen in seinem verschiedenen Vorkommen zu entdecken, dem Gerichtsarzte und Chemiker von der grössten Wichtigkeit ist, theils der bedeutenden Folgen wegen, die eine geschickt oder unvollkommen ausgeführte Untersuchung für ihre Nebenmenschen haben kann, (da von derselben es oft abhängt, Siechthum und Vergiftung zu verhüten, den unschuldig Angeklagten zu rechtfertigen, den Verbrecher zur Strafe zu ziehen) — theils um selbst im vorkommenden Falle sich eine passende Methode unter den vielen wählen und endlich die von Anderen im gegebenen Falle angestellte Untersuchung beurtheilen zu können, so habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, die verschiedenen Methoden zur Ausmittelung des Arsens in organischen Gemengen in einer Inaugural-Abhandlung zusammen zustellen.

Nach kurzer Vorausschickung der vorzüglichsten allgemeinen Regeln, wie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zu verfahren ist, habe ich die Haupteigenschaften des Arsens und seiner wichtigsten auflöslichen Verbindungen mit Sauerstoff, also der arsenigen Säure und der Arsen-säure, so wie des Schwefelarsens angegeben, und

bei den beiden Ersteren als auflöslichen Verbindungen ihr Verhalten gegen Reagentien so vollständig mitgetheilt, dass nicht nur gerade die zur Bestimmung des Arsens erforderlichen Reagentien, sondern auch diejenigen, welche diese Untersuchung bestätigen, angeführt sind, weil die Anwendung der Reagentien benutzt wird, das Arsen für sich zu erkennen, sowie ferner die in Wasser unauflöslichen Verbindungen desselben mit anderen Stoffen, wie Metallcompositionen, Schweflungsstufen, ferner seine Oxydationsstufen, welche mit Basen unauflösliche Verbindungen eingingen, z. B. Farbstoffe, wie Scheeles-Grün etc., auszumitteln; nachdem ersteres mit Salpetersäure oxydirt, letztere durch dieselbe oder andere Mineral-Säuren auflöslich gemacht und die der Einwirkung der Reagentien hinderlichen oder diese störenden Stoffe nach chemischen Prinzipien ermittelt und nöthigenfalls vorher abgeschieden sind. Diesem schliessen sich die Hauptverfahren zur Reduction des Arsens mit Ausschluss der *Marsh'schen* Methode an.

Nach diesem wurden die verschiedenen Methoden, Arsen in organischen Gemengen und Verbindungen aufzufinden, möglichst vollständig und, so viel ich konnte, in chronologischer Ordnung abgehandelt, von den älteren indess nur die bessern. Sollte hierbei vielleicht in der Aufeinanderfolge derselben, die ich nicht gerade mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit suchte, einiger Irrthum unterlaufen, so bitte ich dieses um so eher entschuldigen zu wollen, als mir nur geringe literarische Hülfsmittel zu Gebote standen. Hierauf folgt kurz eine Anweisung zur quantitativen Ermittlung

des Arsens, dann meine Ansicht über die Vorzüge oder Nachtheile der besseren Methoden, und als Anhang die neueren Ansichten über das gemuthmasste und behauptete Vorkommen des Arsens in Knochen, und die Resultate meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand.

Indem ich noch bitte, die mich zu dieser Abhandlung veranlassende Ursache zu berücksichtigen, empfehle ich dieselbe einer milden Beurtheilung.

Erkennung des Arsens für sich und in unorganischer Verbindung.

Das Arsen kommt für sich in der Natur mehr und minder rein vor als gediegenes Arsen und ist als solches unter den Namen: Arsenik, Scherbenkobalt, Flingenstein, Arsenicum, Cobaltum crystallisatum, Regulus arsenici bekannt. Es kann auch durch Reduction der arsenigen Säure und Zersetzung anderer Verbindungen des Arsens auf später anzugebende Weise künstlich dargestellt werden. In der Natur kommt es auch, wiewohl seltener, mit Sauerstoff verbunden als arsenige Säure und Arsensäure vor, mit Schwefel verbunden als Auripigment und Realgar. Mit Metallen wie Eisen, Cobalt, Nickel bildet es einen Bestandtheil mehrerer Erze, z. B. des Arsenikkieses, Kobaltglanzes, Arseniknikels, u. A.

Arsen ist ferner Bestandtheil vieler Gegenstände des Handels und wird zu technischen Zwecken, zu Arznei- und Luxusartikeln benutzt,

z. B. zu Metallcompositionen, zu Farben und um Metalle leicht- oder schwerflüssig zu machen.

Eigenschaften des Arsens.

Das Arsen besitzt eine stahlgraue Farbe, läuft, mit der Luft in Berührung, schnell an und wird durch theilweise Oxydation schwarz. Es ist sehr glänzend, spröde, von 5,70 spec. Gew. Bei $+180^{\circ}\text{C}$ verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und verbreitet alsdann einen Geruch, der knoblauch- oder phosphorähnlich ist. An kältere Gegenstände legt sich das verflüchtigte Arsen, wenn nicht die Luft zu sehr damit in Berührung kommt, als schwarzglänzendes Metall an, und erscheint in grösseren Quantitäten krystallinisch ohne bestimmte Krystallform, in sehr kleinen Mengen, z. B. in der Glasröhre sublimirt, hat das Arsen zuweilen eine braune Farbe.

In Sauerstoff erhitzt entzündet es sich und brennt mit blassblauer Flamme, wobei arsenige Säure entsteht. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre von 8 bis 10" Länge durch Hitze verflüchtigt, oxydirt sich das Metall, und in dem kälteren Theile der Röhre legen sich glasglänzende octaëdrische Krystalle an, welche die arsenige Säure charakterisiren. Auf glühende Kohlen geworfen verflüchtigt sich das Arsen in weissen knoblauchähnlichriechenden Dämpfen. Der Geruch dieser Dämpfe ist so eigenthümlich und stark, dass die geringsten Mengen Arsens daran zu erkennen

sind, wenn gleich dasselbe mit Metallen oder irgend einer andern Substanz verbunden ist; man benutzt daher oft mit Vorthail das Löthrohr und passende frisch ausgeglühte Holzkohle; denn Kohlen, die länger an der Luft lagen, riechen oft dumpfig und können dadurch Irrthum veranlassen.

In Wasser ist Arsen unlöslich, unter Zutritt der Luft hingegen wird es allmählich oxydirt und als arsenige Säure aufgelöst.

Mit Salpetersäure gekocht wird es oxydirt, es entsteht ein krystallinischer Bodensatz von arseniger Säure, der bei längerer Digestion als Arsensäure aufgelöst wird. Mit Königswasser behandelt bildet sich Arsensäure.

Salzsäure wirkt wenig auf Arsen ein, ist aber Zinn, Eisen, Zink zugegen, so wird es leicht unter Entwicklung von Arsen - Wasserstoffgas aufgelöst.

Mit ätzenden Alkalien gekocht löst es sich mit stinkendem Geruche auf, es bildet sich höchst giftiges Arsen - Wasserstoffgas und arsensaures Alkali.

Mit Schwefel und Metallen verbindet es sich leicht in der Hitze.

Mit Salpeter gemengt und entzündet, verpufft es mit Heftigkeit, wobei arsensaures Kali entsteht.

Da als Gegenstand gerichtlicher Untersuchungen arsenige Säure, Arsensäure, gelbes und rothes Schwefelarsen und Arsenwasserstoffgas die wichtigsten Präparate des Arsens sind, so werden die sie charakterisirenden Merkmale im Folgenden angegeben.

Arsenige - Säure.

Die arsenige Säure kommt im Mineralreiche selten natürlich vor, und kann für den Gebrauch durch Rösten arsenikalischer Erze und Auffangen der sich verflüchtigenden arsenigen Säure in schräg liegenden Rauchfängen (s. g. Giftfängen), ferner durch Kochen des Arsens oder Schwefelarsens mit Salpetersäure, so auch durch Reduction der Arsensäure mittelst schweflicher Säure etc. dargestellt werden. Sie kommt im Handel unter den Namen: weisser Arsenik, Rattengift, Arsenicum album, Acidum arsenicosum, in Gestalt glasartiger, durchsichtiger Massen, oder milchweissen emailartigen Stücken mit glasigem Bruche, worin die glasartige Säure allmählig in Folge einer Krystallisation übergeht, oder auch als weisses Pulver unter dem Namen Giftmehl vor.

Die arsenige Säure ist eines der fürchterlichsten Gifte für Menschen und Thiere, Gaben von fünf Granen können schon tödten, selbst den Pflanzen wird sie schädlich.

In verschlossenen Gefässen nicht völlig bis zum Glühen erhitzt schmilzt die arsenige Säure und stellt hernach eine durchsichtige, glasartige Masse von 3,699 spec. Gew. dar. In offenen Gefässen bis zum nahen Glühen erhitzt wird die arsenige Säure weich, verflüchtigt sich und legt sich an kältere Gegenstände als weisses Pulver an; langsam erhitzt sublimirt dieselbe in farblosen, durchsichtigen Octaëdern, welche in einer Glasröhre als glänzende Körner erscheinen: sie kann indess nach Woehler bei der Gewinnung im Grossen

in durchsichtigen perlmutterglänzenden, dünnen, biegsamen, in der Richtung der beiden vorherrschenden grösseren Flächen spaltbaren sechsseitigen Tafeln krystallisiren. Auch aus wässriger, noch besser jedoch aus der Auflösung in verdünnten Säuren kann man sie gleichfalls in octaëdrischen Formen erhalten. In einer Glasröhre oder im Platinlöffel bei Abhaltung reducirend wirkender Körper erhitzt verflüchtigt sich die arsenige Säure in weissen, geruchlosen Dämpfen; der bekannte knoblauchähnliche Geruch ist also der arsenigen Säure nicht eigen, und soll nach den Behauptungen Mehrerer einem Suboxyde zuzuschreiben sein, welches jedoch noch genauer untersucht werden dürfte. Mit reducirenden Körpern erhitzt, z. B. auf glühender Kohle, oder in der Glasröhre mit Kohle und Kali, entsteht selbst bei höchst geringen Mengen der arsenigen Säure der arsenikalische Geruch und in dem kühleren Theile der Glasröhre legt sich Arsen an, wenn es nicht wieder durch die Luft in der Röhre oxydirt wurde. Die arsenige Säure wird auch beim Erhitzen mit mehreren Metallen, z. B. Eisen, so wie unter Wasserstoffgas erhitzt, zu Metall reducirt. Mit Alkalien oder alkalischen Erden verbunden oder gemengt und geglüht wird die arsenige Säure zum Theil reducirt, indem Arsen und Arsensäure sich bildet. Das Arsen wird sublimirt und die Säure bleibt mit der Base verbunden.

Die arsenige Säure kann noch mehr Sauerstoff aufnehmen und sich in Arsensäure verwandeln, wenn sie mit Salpetersäure, Königswasser oder Chlor behandelt, oder mit Salpeter verpufft wird.

Der Geschmack der arsenigen Säure ist herbe, etwas scharf, hernach süsslich. In Wasser ist sie schwerlöslich, der Grad ihrer Auflöslichkeit wird fast von jedem Experimentator verschieden angegeben. 100 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur sollen 0,96 der glasigen und 1,25 der undurchsichtig gewordenen arsenigen Säure auflösen. Kochendes Wasser löst grössere Quantitäten derselben auf, die aber beim Erkalten des Wassers grösstentheils abgeschieden werden. Die wässrige Auflösung ist farblos und schwach sauer.

In Mineralsäuren wird sie leichter wie in Wasser aufgelöst, ohne Salze damit zu bilden. In Flüssigkeiten, die organische Stoffe, wie Zucker, Eiweiss, Gelatina, sowie Weinstein, Weinstensäure, Essigsäure enthalten, wird sie reichlicher aufgelöst.

Mit Salzbasen bildet die arsenige Säure neutrale und basische Salze. Die letzteren sind meist unauflöslich (oder besser wohl schwer auflöslich zu nennen), ihre Verbindungen mit den Alkalien hingegen sind leicht auflöslich, nicht krystallisirbar und reagiren alkalisch.

Die unauflöslichen Verbindungen der arsenigen Säure mit Basen sind sämmtlich leicht auflöslich in Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure. Manche derselben werden auch von ätzenden Alkalien, so wie von Ammoniak — Salzen aufgelöst. Aus den sauren Auflösungen werden die unauflöslichen basischen arsenigsauren Salze durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt, beim Kochen damit jedoch theilweise zersetzt, indem ein Theil

der arsenigen Säure an die Base tritt. Die salpetersauren Auflösungen der basisch-arsenigsauren Salze geben mit Reagentien dieselben Fällungen, wie die arsenigs. Alkalien, wenn nach dem Zusatze der Reagentien die freie Salpetersäure durch Kali oder Ammoniak völlig neutralisirt wird. Die neutralen Metallsalze geben meistens dann erst mit aufgelösten arsenigsauren Alkalien Niederschläge, wenn der Auflösung noch ein Alkali zugesetzt ist.

In Auflösungen der arsenigsauren Alkalien in Wasser erkennt man die arsenige Säure durch sogenannte Reagentien, welche darin Niederschläge hervorbringen, welche diese Säure charakterisiren; so bewirkt:

1. schwefelsaures Kupferoxyd einen gelblich grünen Niederschlag;
2. salpetersaures Silberoxyd einen eigelben, in Salpetersäure, Essigsäure und in Ammoniak, besonders bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak, leicht löslichen Niederschlag, welcher, dem Lichte ausgesetzt, braun wird;
3. Schwefelwasserstoff und
4. Schwefelwasserstoff-Ammoniak } eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und nach dem Zusatze von Salzsäure einen citronengelben Niederschlag;
5. Bleiessig einen weissen, copiösen, in Essigsäure leicht auflöslichen Niederschlag;
6. schwefelsaures Eisenoxydul einen schmutzig weissen und

7. schwefelsaures Eisenoxyd einen bräunlich gelben Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist;

8. Kalkwasser einen weissen Niederschlag.

Sämmtliche Niederschläge geben vor dem Löthrohre auf Kohle den bekannten Geruch, mit schwarzem Flusse in einer Glasröhre, oder unter Wasserstoffgas erhitzt aber metallisches Arsen als schwarz glänzenden Metallanflug. In der rein wässrigen Auflösung der arsenigen Säure, in welcher Metallsalze unbedeutende, oder auch keine Niederschläge hervorbringen, bewirkt:

1. Kupferoxyd - Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak einen gelblich-grünen (zeisig-grünen) Niederschlag, der in Säuren, Ammoniak und Ammoniaksalzen leicht auflöslich ist; ($\frac{1}{10000}$ arseniger Säure wird in einer Flüssigkeit angezeigt)

2. Salpetersaures Silberoxyd einen blassgelben Niederschlag, nachdem behutsam etwas Ammoniak zur Flüssigkeit gesetzt ist, z. B. in der Weise, dass man 1 bis 2 Tropfen desselben in das Probierglas fallen lässt, ohne umzurühren. Der Niederschlag ist in Essigsäure, Salpetersäure, Aetzammoniak, besonders bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak leicht auflöslich, am Lichte wird er braun; durch die Auflöslichkeit des Niederschlags in Essigsäure unterscheidet sich derselbe nach *Monheim* von phosphorsaurem und schwefelsaurem Silberoxyde, welche in Essigsäure unauflöslich sind; ($\frac{1}{25000}$ arseniger Säure wird durch dieses Reagens in einer Flüssigkeit erkannt)

3. Schwefelwasserstoff } gelbe Fär-
 4. Schwefelwasserstoff-Ammoniak } bung
 der Flüssigkeit; nach dem Zusatze von vieler Salzsäure entsteht nach längerer oder kürzerer Zeit ein flockiger citronengelber Niederschlag von Schwefelarsen, dessen Abscheidung durch Kochen der Flüssigkeit befördert wird; ($\frac{1}{10000}$ Gran arseniger Säure sollen durch diese Reagentien in einer Flüssigkeit angezeigt werden)

5. Kalkwasser im Ueberschusse einen weissen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit schneller ablagert und in Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniaksalzen, selbst bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht auflöslich ist; (Das Reagens zeigt $\frac{1}{4000}$ arseniger Säure in einer Flüssigkeit an)

6. polirtes Kupfer mit der durch Salzsäure angesäuerten Auflösung beim Kochen der Flüssigkeit eine Ablagerung von metallischem Arsen am Kupfer, welches dadurch einen eisengrauen Ueberzug erhält; ($\frac{1}{50000}$ Gran arseniger Säure wird, in anderthalb Unzen Wasser aufgelöst, so erkannt.)

Die blaue Jodstärke, so wie die Auflösung des rothen schwefelsauren Manganoxyds wird durch eine Auflösung der arsenigen Säure entfärbt. Die blaue Farbe der Jodstärke kann durch konzentrirte Schwefelsäure wieder hervorgerufen werden. Die Entfärbung der genannten Reagentien kann indess auch durch andere Stoffe, wie z. B. schweflige Säure hervorgebracht werden.

Wird eine Auflösung der arsenigen Säure den Einwirkungen einer galvanischen Kette ausgesetzt, so lagert sich Arsen in schwarzgrauen Flocken

am — Pole ab, während Arsenwasserstoffgas am + Pole frei wird und entweicht.

Artus gibt zu dem Zwecke, Arsen auf galvanischem Wege abzuscheiden, folgende Methode an: Die Auflösung der arsenigen Säure wird in ein Uhrglas gegossen, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und in die Flüssigkeit ein Streifchen gewöhnlichen Gold- oder Silberpapiere gelegt, wornach sich das Arsen metallisch in schwarzgrauen Flocken augenblicklich ablagert. Die Flocken geben auf glühender Kohle den bekannten Geruch.

Wird eine Anflösung der arsenigen, oder Arsensäure, oder eine ihrer Verbindungen mit Basen mit verdünnter Schwefelsäure, oder Salzsäure angesäuert und in die Flüssigkeit metallisches Zink gelegt, so werden $\frac{2}{3}$ des in der Flüssigkeit enthaltenen Arsens metallisch am Zink abgelagert, während $\frac{1}{3}$ desselben mit Wasserstoff verbunden entweicht.

Werden gleiche Theile des trocknen essigsauren Kalis und der arsenigen Säure vermengt der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arseniger Säure, die einen unerträglich stinkenden Geruch besitzt und mit so grosser Heftigkeit die Feuchtigkeit der Luft anzieht, dass sie sich erhitzt und, endlich entzündet, mit rother Flamme brennende Dämpfe von arseniger Säure ausstösst. Auf diese Eigenschaft der arsenigen Säure suchte *Röder* ein unzweckmässiges Verfahren zur Ausmittelung des Arsens in organischen Gemengen zu gründen.

Die arsenige Säure wird sehr häufig in Kün-
sten und Gewerben angewandt, besonders in Fär-
bereien, Kattundruckereien, Glasfabriken, zur Be-
reitung des Operment des scheeleschen Grüns
und als Arznei.

Arsensäure.

Auch Arseniksäure, *Acidum arsenicum* ge-
nannt. Die Arsensäure wird dargestellt, wenn
man 8 Theile arsenige Säure mit 2 Theilen konz.
Salzsäure von 1,2 spec. Gew. kocht und in klei-
nen Portionen 24 Theile Salpetersäure von 1,25
spec. Gewicht zusetzt. Das Gemenge wird in
einer Glasretorte zur Syrupskonsistenz abge-
raucht, dann im Platintiegel bis zum nahen Glühen
erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, bis
alle Salpetersäure verjagt ist.

Die Arsensäure wird auch erzeugt, wenn Ar-
sen, arsenige Säure, oder Schwefelarsen mit Sal-
petersäure lange gekocht, oder mit Königswasser
digerirt werden, ferner beim Verpuffen dersel-
ben mit Salpeter, sowie durch Einwirkung des
Chlors auf arsenige Säure.

Die nach der zuerst angegebenen Methode
gewonnene Arsensäure stellt eine syrupähnliche
Masse dar, welche nach Verjagung des Wassers
fest wird, milchweiss und undurchsichtig ist, auch
unter Umständen krystallisirt erhalten werden kann.

Die Säure lässt sich im Platintiegel oder einer
Glasröhre schmelzen, ohne zersetzt zu werden;
steigt aber die Temperatur, so wird sie erst theil-
weise zersetzt, und die geschmolzene Masse ent-

hält arsenige und Arsensäure, welche durch Auflösen in Wasser trennbar sind; wird die Temperatur noch höher gesteigert, so zerfällt die Säure in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sublimirt. Die Arsensäure ist nicht sublimirbar; wird sie auf glühende Kohle gebracht, so verbreitet sich der bekannte arsenikalische Geruch. Mit Alkalien und den stärkeren Basen verbunden wird sie beim Glühen nicht zersetzt, leicht aber, wenn sie mit Kohle und andern reducirenden Körpern bei Gegenwart von Basen geglüht wird und Arsen sublimirt. Auch unter Wasserstoffgas erhitzt wird sie reducirt.

Aus der Luft zieht die Arsensäure Feuchtigkeit an, mit kaltem Wasser übergossen wird sie theilweise gelöst und hinterlässt ein weisses Pulver, welches sich aber bei längerer Einwirkung des Wassers unter Umrühren auflösen lässt. Uebrigens ist sie in 6 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers auflöslich und bildet eine farb- und geruchlose, stark sauer reagirende Flüssigkeit. Mit Basen bildet sie Salze, von welchen die arsensauren Alkalien leicht auflöslich, die übrigen mehr unauflöslich sind.

Die unauflöslichen Salze der Arsensäure werden von Salpetersäure, Salzsäure, selbst Arsensäure mehr oder weniger leicht aufgelöst. Essigsäure löst dieselben schwer und in geringer Menge auf, einige derselben werden von ätzenden Alkalien und Ammoniak-Salzen aufgelöst. Aus den Auflösungen in vordünnten Säuren werden die unauflöslichen arsensauren Salze durch ätzende und kohlensaure Alkalien fast unverändert gefällt, beim

Kochen mit dem Alkali aber, besonders wenn dieses Kali ist, tritt ein Theil der Arsensäure an dasselbe. Durch Glühen mit ätzendem Kali oder auch kohlensaurem Natron werden die unauflöslichen arsensauren Salze vollständig zersetzt. Die Auflösungen derselben in Salpetersäure geben dieselben Niederschläge, wie die arsensauren Alkalien, wenn nach zugefügtem Reagens die freie Säure mit Kali oder Ammoniak völlig gesättigt wird; nur arsensaures Bleioxyd gibt keinen braunrothen Niederschlag mit einer Auflösung des salpetersauren Silberoxydes. Aus den sauren Auflösungen der arsensauren Salze wird das Arsen durch Zink und Eisen theilweise metallisch abgeschieden, während ein anderer Theil als Arsen-Wasserstoffgas entweicht. In Auflösungen der Arsensäure und deren Salze, welche mit Salzsäure angesäuert sind, wird das Arsen beim Kochen mit polirtem Kupferdraht erkannt, indem es diesen stahlgrau überzieht. Diese Eigenschaft theilt es mit Wismuth, Antimon, u. a. Metallen. Die Auflösung der arsensauren Alkalien in Wasser gibt mit allen neutralen Metallsalzen Niederschläge; von den gebräuchlichen Reagentien aber bewirkt:

1. **Cuprum sulphuricum** einen blassblauen in Aetzammoniak und in Essigsäure auflöslichen Niederschlag;
2. **salpetersaures Silberoxyd** einen braunrothen Niederschlag, der in Salpetersäure, Aetzammoniak und unterschwefligsaurem Kali leicht, in Essigsäure aber schwer löslich ist.

3. Schwefel-Wassersoff } keine Nie-
4. Schwefelwasserstoff-Ammoniak } derschläge;
diese entstehen erst nach längerer Einwirkung und dem Zusatze von Salzsäure und sind blassgelb ;
5. schwefelsaures Eisenoxyd einen weissen, in Essigsäure unauflöslichen Niederschlag, der in Aetzammoniak, nicht aber in Salmiak auflöslich ist.

Von den gebräuchlichen Reagentien bewirkt in der Auflösung der Arsensäure in Wasser:

1. schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak einen blassblauen oder bläulich grünen Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd bringt einen solchen erst hervor, wenn ein Alkali hinzukömmt ;
2. Salpetersaures Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag, der in Salpetersäure, Ammoniak leicht, in Essigsäure aber schwer auflöslich ist ;
3. Schwefelwasserstoff weder Färbung, noch Niederschlag. Nach längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs aber auf die mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerte Auflösung wird diese zuerst gelb gefärbt, dann entsteht ein citronengelber Niederschlag, und allmählig wird alles Arsen aus der Auflösung gefällt. Der Niederschlag besteht aus Schwefelarsen und Schwefel und verhält sich fast ganz wie Auripigment. Verdünntes Aetzammoniak löst das Schwefelarsen auf und hinterlässt den Schwefel ungelöst; concentrirtes Aetzammoniak löst beide völlig auf;

4. Schwefelwasserstoff-Ammoniak in geringer Menge zugesetzt einen geringen Niederschlag, in grösserer Menge hinzugefügt aber keinen; wird alsdann reichlich Salzsäure hinzugefügt, so wird das Arsen hellgelb, flockig und beim längeren Stehen oder Kochen der Flüssigkeit vollständig gefällt;
5. Bleiessig einen weissen Niederschlag, der nach dem Zusatze von Essigsäure in Salpetersäure wenig auflöslich ist;
6. Eisenoxydsalze keine Niederschläge, weil arsensaures Eisenoxyd in freier Arsensäure löslich ist; sättigt man aber die Flüssigkeit mit Ammoniak oder Kali, so entsteht ein weisser, in Säuren wie in Ammoniak auflöslicher Niederschlag;
7. Kalkwasser im Ueberschuss einen weissen flockigen Niederschlag, der von Salzsäure leicht aufgelöst wird. Der Niederschlag wird auch von Salmiak aufgelöst und kann durch Kochen der Auflösung wieder gefällt werden;
8. Salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelblich weissen, in Salpetersäure ziemlich leicht auflöslichen Niederschlag;
9. Kalk- und Barytsalze bewirken nach dem Zusatze von Ammoniak weisse voluminöse Niederschläge, die in Salmiak, selbst bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht auflöslich sind. Werden diese Auflösungen mit Aetzkali gekocht, so entstehen die Niederschläge wieder;

10. Auf galvanischem Wege wird die Auflösung der Arsensäure wie die der arsenigen Säure zersetzt.

Verbindungen des Schwefels mit Arsen.

Arsen kann in allen Verhältnissen mit Schwefel zusammengeschmolzen werden. Ausserdem sind fünf bestimmte Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt. Die wichtigsten derselben sind:

Arseniges Sulfid.

Auripigment, Königsgelb, gelbes Schwefelarsen. Es kömmt im Mineralreiche krystallisirt vor. Das Auripigment des Handels wird entweder durch Fällung einer Auflösung der arsenigen Säure in verdünnter Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffgas bereitet und unter dem Namen Königsgelb verkauft, oder durch Zusammenschmelzen und Sublimiren der arsenigen Säure mit Schwefel.

Bei der letzten Bereitungsart bleibt ein grosser Theil arseniger Säure unverändert im Sublimate; daher ist ein solches Auripigment starkes Gift und veranlasste schon oft Vergiftungen.

Der Niederschlag, den Schwefelwasserstoffgas in einer Auflösung der Arsensäure hervorbringt, wird von Einigen für anderthalb Schwefelarsen mit beigemengtem Schwefelgehalten, von Andern als eine Verbindung von 1 M. G. Arsen mit $2\frac{1}{2}$ M. G. Schwefel angesehen. Das natürliche Auripigment kommt in Massen von biegsa-

men, glänzenden gelben Blättchen vor, das künstlich bereitete als citronengelbes Pulver.

In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von etwa 3" Länge erhitzt schmilzt das Schwefelarsen leicht, verflüchtigt sich vollkommen und legt sich als Sublimat im kälteren Theile der Röhre an. In offenen Gefäßen erhitzt und entzündet brennt es mit blassblauer, schwacher, nach schwefliger Säure riechender Flamme.

Mit Salpeter vermengt und verpufft bildet es arsensaures und schwefelsaures Kali. Mit Kali carbon., natr. carbon. sicc. gemengt und in einer Glasröhre geglüht, entsteht Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und arsensaures Kali oder Natron, während Kohlensäure entweicht. Wird ein Gemenge von Schwefelarsen mit einem kohlen-sauren Alkali und Kohle, z. B. geglühtem Weinstein, schwarzem Fluss, in einer passenden Glasröhre geglüht, so wird aus der gebildeten Arsensäure das Arsen reducirt. Bei kleinen Mengen des Schwefelarsens kann sich aber Arsen mit Schwefel zu Schwefelarsen — Schwefelkalium verbinden, und es sublimirt kein Arsen. Das Arsen kann bei obiger Behandlung auch der Beobachtung entgehen, wenn mit dem Schwefelarsen organische Materie gefällt wurde, die beim Erhitzen empyreumatisches Oel gibt und damit die Röhre verunreinigt. Wenn Schwefelarsen mit trockenem kohlen-sauren Natron gemengt in einer Glasröhre erhitzt wird, durch welche Wasserstoffgas strömt, so legt sich Arsen im kälteren Theile der Röhre an und kann nach *Wackenroder* noch erkannt werden, wenn seine Menge nur $\frac{1}{2000}$ Gran beträgt.

Wird Schwefelarsen in einer an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen aber zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre so erhitzt, dass das sich verflüchtigende Schwefelarsen mit einem glühenden Eisendrahte in Berührung kömmt, so wird Arsen reducirt und Schwefeleisen gebildet, doch entsteht auch leicht eine Verbindung von Arsen mit Eisen.

Das gefällte Schwefelarsen absorbirt Ammoniak, ist in Wasser sehr wenig mit gelber Farbe auflöslich, z. B. bei Behandlung einer Auflösung der arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff, durch Säuren, z. B. Salzsäure, wird die Auflöslichkeit vermindert, und alles Schwefelarsen wird abgeschieden.

Beim Kochen mit Wasser wird nach *Decour-demanche* sowohl das natürliche, wie das künstlich bereitete Schwefelarsen zersetzt, Schwefelwasserstoff entweicht und arsenige Säure bleibt in Auflösung; noch leichter geschieht diese Zersetzung, wenn es mit Fleischbrühe, Kaffee und anderen Flüssigkeiten gekocht wird, welche organische Materie aufgelöst enthalten. Auflösungen der Alkalien, besonders Aetzammoniak, lösen es leicht auf.

In Ammoniak gelöst hinterbleibt es in fester Substanz beim Verdunsten der Flüssigkeit; Säuren schlagen es unverändert aus den alkalischen Auflösungen nieder. Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Schwefel-Alkalien lösen das Schwefelarsen ebenfalls auf, weshalb man alkalische Flüssigkeiten, die arsenige oder Arsensäure enthalten, nicht mit Schwefelwasserstoff behandeln kann, bevor die

Flüssigkeit angesäuert ist. Mit konzentrirter Salpetersäure digerirt, bildet sich aus dem Schwefelarsen arsenige Säure und Schwefelsäure, durch längeres Kochen aber auch Arsensäure. Die mit Salpetersäure dargestellte Auflösung des Schwefelarsens wird gewöhnlich zu weiteren Prüfungen mit Reagentien benutzt.

U n t e r a r s e n i g e s S u l f i d .

Realgar, Arsenikrubin, rothes Schwefelarsen. Kommt krystallisirt im Mineralreiche vor und wird künstlich dargestellt durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit metallischem Arsen oder mit arseniger Säure im Uebermasse.

Realgar und die übrigen Verbindungen des Arsens mit Schwefel verhalten sich im Allgemeinen wie Auripigment, nur sind Abweichungen von dem grösseren oder geringeren Gehalte an Schwefel bedingt. Sie werden daher auf gleiche Weise wie Auripigment erkannt.

A r s e n w a s s e r s t o f f g a s .

Wenn Arsen-Eisen, Arsen-Zinn, Arsen-Zink in Salzsäure aufgelöst, oder Arsen-Kalium durch Wasser zersetzt wird, ferner wenn Zink in einer, arsenige Säure oder Arsensäure haltigen, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit aufgelöst, desgleichen wenn auf galvanischem Wege Arsen aus Flüssigkeiten, welche eine der Säuren desselben enthalten, reducirt wird, bildet sich Arsen-Wasserstoffgas, welches entweicht. Ausser dem genannten Gase

kommt noch ein fester Arsenwasserstoff vor; auch scheint ein Gemenge von Arsen und Wasserstoff vorkommen zu können.

Der Arsen-Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stinkendes, den faulen Fischen oder dem verflüchtigten Arsen ähnlich riechendes Gas von 2,695 spec. Gew. Es ist im hohen Grade giftig, und kleine Mengen eingeathmet können die nachtheiligsten Folgen haben, weswegen Vorsicht beim Experimentiren erforderlich ist. Gehlens Tod wurde durch Arsenwasserstoffgas vorzeitig herbeigeführt.

Weder für sich, noch in Wasser gelöst, wird Lackmus davon geröthet, noch werden andere Pflanzenpigmente umgeändert. Es kann daher den Säuren nicht beigezählt werden.

Durch flammende Körper entzündet verbrennt es an der Luft mit blauer Flamme, wobei mit dem Sauerstoff der Luft Wasser und arsenige Säure entsteht, welche sich an über die Flamme gehaltene kältere Gegenstände, z. B. Glas, Porzellan, ablagert. Findet unvollständige Verbrennung des Gases an der Luft statt, z. B. dadurch, dass man kältere Gegenstände, wie Glas oder Porzellan, in oder so nahe über die Flamme hält, dass diese niedergedrückt wird, so wird nur der Wasserstoff des Gases durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt und das Arsen, welches wegen der unvollkommenen Verbrennung des Gases nicht genügend Sauerstoff fand, wird metallisch an dem kalten Körper abgelagert. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt und in einer eudiometrischen Röhre durch den elektrischen Fun-

ken oder einen brennenden Körper entzündet verbrennt das Arsen-Wasserstoffgas unter Knall, und man erhält nach der Quantität des angewendeten Sauerstoffs oder der Luft Wasser und Arsen oder arsenige Säure. Erhitzt man Schwefel, Phosphor, Zinn, Kalium, Natrium in diesem Gase, so verbindet sich das Arsen mit einem dieser Körper, und Wasserstoff bleibt zurück. Wird Arsen-Wasserstoffgas durch eine nicht zu weite Glasröhre, welche man an einer Stelle über der Weingeistlampe glühend erhält, geleitet, so zerfällt es in seine Bestandtheile, Wasserstoff entweicht und Arsen legt sich als schwarz metallglänzender Ring im kühleren Theile der Röhre an.

Luftfreies Wasser nimmt $\frac{1}{5}$ seines Volumens vom Gase auf. Ueber Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt, wird Arsen des Gases allmählig abgelagert, und reiner Wasserstoff bleibt zurück.

Chlor trennt das Gas unter Entzündung desselben; es bildet sich dabei Salzsäure, und Arsen wird als braune Substanz abgeschieden. Wie Chlor wirkt salpetrige Säure.

Weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelkalien wird das Gas zersetzt. Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff wenig fest gebunden enthalten, werden davon reducirt, wobei das Arsen theils abgeschieden wird, theils als arsenige Säure sich mit dem Oxyde verbindet. Salze solcher Metalle, welche unter Entwicklung von Wasserstoff in Säuren aufgelöst werden, können auf nassem Wege nicht dadurch zerlegt werden. Das Arsenwasserstoffgas fällt aus Auflösungen edler Metalle, wie Gold, Silber, das Metall reguli-

nisch, indem sich so wohl das Arsen, wie der Wasserstoff des Gases auf Kosten des Metalloxydes zu arseniger Säure und Wasser oxydiren, wovon die erstere aufgelöst bleibt. Salpetersaures Silberoxyd wird vorzugsweise zur Ermittlung des Arsens im Wasserstoffgase benutzt. In Auflösungen unedler Metalle wird nur der Wasserstoff des Gases oxydirt, das Arsen aber mit dem von Wasserstoff reducirten Metalle abgeschieden. Leitet man arsenhaltiges Wasserstoffgas durch eine Auflösung des Quecksilberchlorids, so bildet sich durch Einwirkung des Wasserstoffs auf einen Theil Chlor desselben Salzsäure und Quecksilberchlorür, welches sich als Häutchen abscheidet. Dieses Häutchen wird nach und nach dunkler, indem es sich mit allmählig zu Quecksilber reducirtem Quecksilberchlorür und Arsen bedeckt. War nicht hinreichend Quecksilberchlorid in der Auflösung, so ist die Zersetzung unvollkommen, sonst aber wird alles Arsen aus dem Gase abgeschieden.

Eine Trübung wird noch in einer Quecksilberchlorid-Auflösung hervorgebracht, wenn in dem durchgeleiteten Gase $\frac{1}{10000}$ Vol. Arsen-Wasserstoff enthalten war. Nach Anderen entdeckt man so in Gasarten nur $\frac{1}{10000}$ Vol. des Gases. —

Nachdem die charakteristischen Eigenschaften des Arsens, seiner Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel, so wie des Arsenwasserstoffgases angegeben sind, wird es leicht sein, Arsen für sich,

wie mit unorganischen Körpern verbunden im un- aufgelösten und gelösten Zustande zu entdecken, wenn sie Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden sollten. Auflösliche Verbindungen, wie die Säuren des Arsens und deren auflösliche Salze, werden auf trockenem und nassem Wege wie angegeben geprüft, unauflösliche Verbindungen werden, nachdem ihr Verhalten im Feuer z. B. beim Erhitzen in der Glasröhre für sich oder mit reducirenden Mitteln, sowie vor dem Löthrohre auf Kohle, nach ihrer Art erst geprüft, dann in Säuren aufgelöst, entweder unmittelbar mit Reagentien geprüft, oder es wird aus der sauren Auflösung des Arsens durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, der gewaschene Niederschlag aber, wie bei Schwefelarsen angegeben wurde, weiter untersucht. Zweckmässig empfiehlt *Artus*, die Auflösungen der schwerlöslichen arsenig- oder arsensauren Salze in Salzsäure, oder die Auflösungen der Metallcompositionen in derselben Säure, oder in Königswasser mit Wasser zu verdünnen und mit Aetzammoniak alkalisch zu machen, dadurch entstandene Niederschläge zu entfernen, die Flüssigkeit mit gleicher Menge frisch bereiteten Liq. ammon. sulphur. Ph. Bor. zu versetzen und unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang im verschlossenem Gefässe digeriren zu lassen. Die durch Abfiltriren und Auswaschen des jetzt entstandenen Niederschlages mit Aqua hydrosulphur. erhaltenen Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, 24 Stunden an einen warmen Ort gestellt und öfters umgeschüt-

telt. Durch Ablagerung in der Ruhe und Filtriren wird nun der Niederschlag gewonnen und aus demselben, wie bei Schwefelarsen angegeben, das Arsen metallisch dargestellt.

Stets wird erfordert, da die Reagentien durch Umstände trügliche Reactionen geben können, oder auch um ihre Reactionen zu bestätigen, dass Arsen metallisch abgeschieden werde, und damit es, in eine Glasröhre eingeschlossen, zu den Acten gelegt werden kann.

Die mit dem Arsen vorkommenden Materien werden an ihrem bekannten Verhalten gegen Reagentien erkannt und dadurch die Art der untersuchten Verbindung des Arsens ermittelt.

Methoden zur Reduction des Arsens aus seinen chemischen Verbindungen.

Nach den gebräuchlicheren Methoden wird das Arsen metallisch aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel hergestellt und zwar:

1. aus dem Arsen - Wasserstoffgase.

a. Indem man es durch eine enge, an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre strömen lässt, wobei sich im kühleren Theile der Röhre das Arsen als schwarz metallglänzender Anflug anlegt.

b. Durch unvollkommene Verbrennung des aus einer engen Oeffnung strömenden und mit ei-

nem brennenden Körper entzündeten Gases, in dessen Flamme man einen kalten Körper, z. B. Porzellan, bringt. An dem kalten Körper legt sich alsdann Arsen an und ist noch erkennbar, wenn die Flüssigkeit, welche zur Gasbereitung diente, nur $\frac{1}{300000}$ Gran desselben enthielt.

2. aus arseniger Säure.

Für gerichtlich medicinische Zwecke werden nach *Berzelius* kleine Mengen derselben, die sich z. B. in organischen Gemengen, wie dem Magen-inhalte, als weisse, harte, körnige Massen vorfinden, abgetrocknet, in eine etwa 3" lange, 3''' weite, an einem Ende verschlossene und zu einer etwa $1\frac{1}{2}$ " langen, $1\frac{1}{2}$ ''' weiten Spitze ausgezogene Glasröhre gebracht, welche von schwer schmelzbarem Glase ist, und auf die arsenige Säure in der Spitze ein $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ " langer Kohlensplitter geschoben. Nun wird zuerst die Kohle in der Röhre mit Hülfe der Weingeistlampe zum Glühen gebracht, alsdann der engere Theil der Röhre in die Flamme geführt, so dass die sich verflüchtigende arsenige Säure über die glühende Kohle streichen muss, von welcher sie reducirt wird. Im kühleren Theile der Röhre legt sich alsdann Arsen als schwarz metallisch glänzender Ring an, welches, nachdem die Röhre über der Kohle abgeschnitten ist, an seinen Eigenschaften weiter erkannt werden kann. $\frac{1}{60}$ Gran arseniger Säure wurde so von *Berzelius* reducirt. Statt des Kohlensplitters wendet man weniger vortheilhaft Kohlenpulver an.

Aus wässriger Auflösung der arsenigen Säure reducirten *Duflos* und *Hirsch* das Arsen folgendermassen. Sie tauchten frisch ausgeglühte Kohlensplitter von 1 1/2 bis 2" Länge und 1" Dicke bis etwa zur Hälfte in die zu untersuchende Flüssigkeit, liessen sie dann scharf austrocknen, z. B. in einer Glasröhre im Sandbade. Die sich in der Röhre anlegende Feuchtigkeit entfernten sie mit Löschpapier, welches um ein dünnes Glasstäbchen gewickelt war; hierauf schoben sie den Kohlensplitter in eine dünne Glasröhre, erhitzen ihn über der Weingeistlampe da, wo das nicht eingetauchte Ende desselben ist, zuerst zum Glühen und brachten dann das benutzte Ende der Kohle in die Flamme. Zu dieser Reductionsweise ist eine Lampe mit doppeltem Luftzuge erforderlich.

Der Anflug von metallischem Arsen in der Röhre kann durch wiederholtes Eintauchen und ferneres Behandeln des Kohlensplitters, wie angegeben ist, verstärkt werden, so wie durch Concentration der Flüssigkeit durch Abdampfen. Durch einmaliges Eintauchen der Kohle in eine Flüssigkeit, die $\frac{1}{250}$ Gran arseniger Säure enthält, wurde schon ein deutlicher Anflug erhalten. Auflösliche arsenigsaure Salze lassen gleiche Behandlung zu. Quecksilber- und Cadmium-Salze, so wie vorkohlbare organische Materien können Täuschung veranlassen, die letzteren durch die Producte der trockenen Destillation. Man kann sich auch nach *Berzelius* der Natronkohle, wie bei Schwefelarsen angegeben ist, zur Reduktion der arsenigen Säure bedienen.

3. aus arsenigsauren Salzen.

Von diesen wird namentlich der arsenigsaure Kalk benutzt. Die arsenigsauren Salze werden reducirt, wenn sie mit dem 8 bis 10 fachen eines wasserleeren Gemenges von Borax und Kohle gemengt, mit Wasser angefeuchtet, dann scharf ausgetrocknet und als bröckliche Masse in eine Reductionsröhre gebracht, der Löthrohrflamme ausgesetzt werden. Arsen legt sich im kühleren Theile der Röhre an. Die Boraxsäure wird hier angewandt, damit sie die Bildung eines Metallarsens verhindere.

Auch mit der dreifachen Menge reiner Kohle vermengt lassen sich die arsenigsauren Salze im Weissglühfeuer reduciren.

Rose schlug vor, den arsenigsauren Kalk mit der Hälfte seines Gewichtes Borsäure und Kohle dem Weissglühfeuer auszusetzen. Obgleich die Reduction bei Anwendung der Borsäure in geringerer Hitze vor sich geht, so wird sie doch von manchen Chemikern für überflüssig gehalten. *Berzelius* verwirft dieselbe, weil sie sich beim Glühen aufbläht. —

4. aus der Arsensäure.

Durch Glühen eines Gemenges derselben mit Kohle und Kohle haltigen Körpern, z. B. oxalsau-rem Kalke, wie arsenige Säure, und aus wässriger Auflösung nach der bei arseniger Säure angegebenen Methode von *Duflos* und *Hirsch*: durch in die Flüssigkeit getauchte Kohlensplitter und fernere Behandlung derselben.

5. aus arsensauren Salzen

wird das Arsen, wie aus arsenigsauren Salzen, durch Glühen mit dem dreifachen Volumen Kohle und ohne oder mit dem Zusatze von Borsäure, so wie durch Glühen mit oxalsaurem Kalke reducirt.

6. aus dem Schwefelarsen.

Um Arsen aus dem Schwefelarsen zu reduciren, bringt man dasselbe, mit zwei Theilen ge-
glühten Weinstein (schwarzen Flusses) gemengt, in eine 3" lange, an einem Ende verschlossene und zu einer Kugel aufgeblasene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, säubert den leeren Theil der Röhre mit zusammengerolltem Löschpapier von etwa anhängenden Theilchen des Gemenges und zieht das offene Ende der Röhre über der Weingeistlampe zu einer Spitze aus. Hierauf wird die Kugel der Röhre der Einwirkung einer Weingeistlampe ausgesetzt und die Hitze mit Hülfe des Löthrohrs vermehrt.

Nach Liebig wird das scharf getrocknete Schwefelarsen in das zugeschmolzene und ausgezogene Ende einer Glasröhre gebracht, auf dasselbe eine 2 bis 3" hohe Schichte von frisch verkohltem weinsauren Kalke geschüttet, ohne ihn mit dem Schwefelarsen zu mengen, und nun der Theil der Glasröhre, worin der kohlehaltige Kalk sich befindet, über der Weingeistlampe glühend gemacht, hierauf der das Schwefelarsen enthal-

tende Theil der Röhre mit in die Flamme geführt, und diese durch das Löthrohr verstärkt.

Das reducirte Arsen legt sich im kühleren Theile der Röhre an.

Dem Zwecke dient auch ein Gemenge von zwei Theilen trocknen kohlensauren Natrons mit einem Theile frischgeglühter Kohle, die man mit einem Theile des Schwefelarsens mengt und glüht. *Berzelius* schlägt zur Reduction des Schwefelarsens vor, in einer an beiden Enden offenen schreibfederdicken, 4 — 5" langen Glasröhre das Schwefelarsen zu rösten, indem das schiefgehaltene Rohr oberhalb des mehr nach dem tieferen Ende zu liegenden Schwefelarsens erhitzt wird, so dass der Dampf des sich verflüchtigenden Schwefelarsens über die heisseste Stelle der Röhre hinweggehen und dort verbrennen muss. Die Röhre wird so lange glühend erhalten, bis alles Schwefelarsen oxydirt ist und sich als arsenige Säure im obern Theile der Röhre krystallinisch angelegt hat. Die arsenige Säure wird mit Hülfe der Weingeistflamme an eine Stelle gebracht, dann die Röhre daneben zu einer Spitze ausgezogen, erstere durch Erhitzen in die erkaltete Spitze getrieben und mit Kohlensplitter etc., wie bei arseniger Säure angegeben ist, daselbst reducirt. Die Manipulation des Röstens erfordert einige Uebung. Man kann nach demselben Chemiker auch ein Gemenge von Schwefelarsen mit trockenem kohlensauren Natron im Ueberschusse auf der Spitze eines Platindrahtes bei gelinder Wärme schmelzen, so dass vom Schwefelarsen nichts verflüchtigt werden kann. Nachdem das Aufbrausen der Masse vorüber ist, nimmt

man dieselbe ab, zerreibt und mengt sie in einem kleinen erwärmten Mörser mit frisch geglühtem Kohlenpulver und glüht es in einer trockenen, an einem Ende zugeschmolzenen und ausgezogenen Glasröhre mit Hülfe des Löthrohrs über der Weingeistlampe bis zur Reduction des Arsens.

Im zweiten Jahresberichte pag. 130 gibt *Berzelius* folgende sehr genaue Methode an:

In einer an beiden Enden offenen, an dem einen Ende aber bis zur Stricknadeldicke ausgezogenen Glasröhre werde ein Gemenge von Schwefelarsen mit trockenem kohlensauren Natron im Ueberschusse, welches mit Wasser zu einer Masse gemacht ist, bis auf einen Zoll von dem ausgezogenen Ende gebracht. Ist die Masse sehr klein, so kann man sie auf ein Stückchen einer kleinen ausgezogenen Glasröhre bringen, oder auf einen geeigneten Glassplitter, und so in die grössere Röhre schieben. Jetzt wird die Masse in der Röhre über der Weingeistlampe zusammen geschmolzen und hiernach die Röhre mit einem Apparate verbunden, in welchem Wasserstoff entwickelt wird, so dass dieses Gas, nachdem es über Chlorkalcium getrocknet ist, in schwachem Strome durch die Röhre zieht. Nachdem die atmosphärische Luft im Apparate vollkommen durch Wasserstoff ersetzt ist, wird das arsen-schwefliche Salz über der Weingeistflamme zum vollen Glühen erhitzt, und gegen das Ende der Operation die Hitze mit Hülfe des Löthrohrs verstärkt. Das vom Wasserstoffgase reducirte Arsen setzt sich im kälteren Theile der Röhre ab, von wo es in den ausgezogenen Theil derselben mit der Wein-

geistflamme auf einen kleinen Raum zusammengetrieben werden kann.

War organische Materie beim Schwefelarsen, so muss es anfangs sehr langsam erhitzt werden, damit nicht mit den Zersetzungsproducten der organischen Substanz ein Theil des Arsens verflüchtigt werde.

Später empfahl *Berzelius* auch lockere Kohle von leichten Hölzern mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zu tränken, dann zu trocknen und gelinde zu glühen, hierauf in das Ende einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ " Durchmesser das Schwefelarsen und auf dieses einige $1\frac{1}{2}$ bis 1" lange Splitter der so zubereiteten Kohle zu bringen und die Röhre oberhalb der Kohle zu einer feinen Spitze auszuziehen. Der die Kohle enthaltende Theil der Röhre wird zuerst über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, dann das Schwefelarsen in derselben der Flamme ausgesetzt, welches sich ohne Reduction mit der Kohle vereinigt; bei voller Glühhitze aber, in welcher die Röhre erweicht, bildet sich in der Kohle Schwefelnatrium, und das reducirte Arsen legt sich in dem kühleren Theile der Röhre an. Auch zur Reduction der arsenigen Säure passt diese Methode.

Nach *Goebel* kann man Schwefelarsen mit der dreifachen Gewichtsmenge ameisensauren Natrons mengen und in einer Reductionsröhre erhitzen. $\frac{1}{400}$ Gran Arsen soll auf diese Weise nachweisbar sein.

Von organischen Stoffen freies Schwefelarsen kann man nach *Duflos* mit dem Zwanzigfachen

eines Gemisches aus gleichen Theilen Sauerklee-
salz und kohlensaurem Kalke mengen, von dem
ausgetrockneten Gemenge $\frac{1}{10}$, höchstens einen hal-
ben Gran in einer Glasröhre, aus welcher die Luft
durch langsames Erwärmen zuvor getrieben wird,
vor dem Löthrohre glühen. Oberhalb des Gemen-
ges soll sich Arsen als Metallspiegel anlegen.

Simon wollte dieses Verfahren nicht gelingen;
deshalb empfiehlt derselbe das Schwefelarsen mit
frisch geglühtem Aetzkalke, dem $\frac{1}{4}$ Kohle bei-
gemengt ist, in einer passenden Röhre zu glühen
bis zur Reduction des Arsens. Das Aufstossen
des Gemenges beim Glühen wird gehindert, wenn
darüber etwas kohlensaures Natron in der Röhre
geschmolzen wird. Da die pulverförmigen Ge-
menge, welche zur Reduction des Arsens dienen,
leicht beim Glühen in die Höhe getrieben werden
und dadurch das Experiment unsicher machen, so
empfiehlt *Runge*, Kohlensplitter mit einer Auflö-
sung des essigsauren Silberoxyds zu kochen und
die Flüssigkeit darüber fast bis zur Trockne ab-
zudampfen, dann die Kohlensplitter zu trocknen,
ohne sie abzuwaschen, und in einer Glasröhre zu
glühen und nun wie Kohlensplitter ohne Silber
zur Reduction des Schwefelarsens zu verwenden.
Das Schwefelarsen wird von dieser Kohle reducirt
und Arsen bildet den charakteristischen Metall-
spiegel, was bei Reduction des Schwefelarsens
durch Silber für sich nicht geschieht, indem es,
durch dieses reducirt, kleine Kügelchen bildet.

Tauflieb reducirte das Schwefelarsen durch
Silberblättchen, wie später näher angegeben wird.

Wenn man verflüchtigtes Schwefelarsen über

glühenden **Stahldraht** leitet, wird ersteres gleichfalls zersetzt und Arsen sublimiren. Die Reductionen des Schwefelarsens durch Kohle und Basen können kleine Mengen des Arsens übersehen lassen, indem sich nämlich bei diesen Operationen Metallarsen bilden kann. Wenn im letzteren Falle dem Schwefelarsen organische Stoffe beigemengt sind, so ist bei den sich aus diesen bildenden Producten der trockenen Destillation wiederum leicht Irrung möglich, weshalb es gewiss zweckmässig ist, das Schwefelarsen mit Salpetersäure zu behandeln, oder dasselbe auf Salpeter zu schütten, der in einer geeigneten Glasröhre zum glühenden Flusse gebracht ist, es also mit gleichzeitiger Zerstörung der organischen Materie zu oxydiren, und alsdann das Arsen auf die eine oder andere Art aus der arsenigen Säure oder dem arsensauren Kali metallisch abzuscheiden. Andere Verfahren, aus dem Schwefelarsen das Arsen direct oder indirect zu reduciren, werden später bei Abhandlung der Methoden, das Arsen in organischen Gemengen zu entdecken, angegeben.

Von den Methoden zur Ausmittlung des Arsens in organischen Gemengen.

Hier hat die Ermittlung des Arsens um so mehr Schwierigkeiten, da es häufig sich nur in geringer Menge bei und in den organischen Gemengen vorfindet, und die Behandlung solcher

Gemenge mit Wasser keine Auflösung des Giftes, das hier meist arsenige Säure und ihre Salze ist, liefern, welche eine unmittelbare Anwendung der Reagentien zulassen, indem die organische Materie in der Auflösung die Einwirkung der Reagentien hindert oder umändert. Von den durch die dargebotenen Schwierigkeiten entstandenen Untersuchungsweisen, von welchen manche nur die Auffindung der arsenigen Säure einseitig bezwecken, suchen die besseren folgende Zwecke zu erreichen:

1. Entfernung der die Erkennung des Arsens hindernden organischen Materien;
2. Abscheidung des Giftes in unauflöslicher Verbindung aus seiner Auflösung;
3. Herstellung des Arsens im metallischen Zustande.

Aeltere Erfahrungsarten zur Ermittlung des Arsens in organischen Gemengen sind folgende:

Dickere Massen wurden mit Wasser verdünnt, gekocht, durchgeseiht und aus der Flüssigkeit, wie aus zur Untersuchung dargebotenen Flüssigkeiten, welche organische Materie enthielten, nach Umständen Oel durch Dochtfäden abgeschieden, Gallerte durch gerbstoffhaltige Flüssigkeit gefällt. Andere organische Materien, wie Eiweiss, suchte man durch Kochen der Flüssigkeit für sich oder mit Salmiak abzuscheiden. Die Farbe der Flüssigkeit empfahl *Philipps* sogar durch Digestion derselben mit thierischer Kohle zu zerstören; *Orfila* schlug das Chlor zu diesem Zwecke vor.

Hiernach wurden die gebräuchlichen Reagentien für arsenige Säure oder Arsensäure angegeben, deren Reactionen aber ihre Eigenthümlich-

keiten durch **die** den Flüssigkeiten beigemengten organischen **Materien** verlieren mussten. Hier möchte *Liebigs* Ausspruch seinen Platz finden, in welchem er sagt, „dass alle sogenannten Reagentien auf arsenige Säure nur bewiesen, dass diejenigen, welche dieselben als Erkennungsmittel in Vorschlag brachten, niemals in die Lage gekommen seien, dieselben bei einem gerichtlichen Falle in Anwendung zu bringen.

Diesen Methoden reiht sich die folgende an, nach welcher dickliche organische Massen, wie Kindsbrei, Klöse etc., bei welchen Auflösungsmittel nicht wohl anzuwenden sind, zur Trockne abgedampft, der Rückstand aber in einem Kolben oder Porcellantiegel bis zum Verkohlen der brennbaren Materien mit der Vorsicht erhitzt werden soll, dass dabei das Arsen sich nicht verflüchtige. Die dadurch gewonnene und zerriebene Kohle soll in einer beschlagenen Retorte dem Reductionsfeuer ausgesetzt werden, um das reducirte Arsen als Sublimat zu erhalten. Sollte das sublimirte Arsen wegen unvollkommener Verkohlung der Masse durch Producte der trockenen Destillation verunreinigt sein, so müssten diese durch Alkohol entfernt werden. Dieses Verfahren wird als einfach und sicher empfohlen, wenn bei der Verkohlung die Masse nicht bis über 100° R. erhitzt wird, da Arsen bekanntlich erst bei einer höheren Temperatur flüchtig ist.

Von *V. Rose* wurde zuerst eine der besseren Methoden bekannt gemacht, und nach ihm sollen die organischen Materien, wenn es nöthig ist, verkleinert, dann mit hinreichend destillirtem

Wasser und Aetzkali (etwa 48:1) in einer Porzellanschale oder Kolben so lange gekocht werden, bis anzunehmen, dass alle arsenige Säure aufgelöst ist, dann die Auflösung durch Leinwand kolirt, der Rückstand mit heissem Wasser angerührt, aufs Neue ausgepresst und diese Operation ein Paarmal wiederholt werden. Die erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeiten werden vereinigt und mit Salpetersäure so lange versetzt, bis kein Niederschlag dadurch mehr bewirkt wird und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Durch Filtration wird die jetzt hellgelbe Flüssigkeit von den gefällten organischen Stoffen geschieden, diese noch auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgesüsst, oder, wenn ihre Quantität bedeutend ist, durch Leinwand ausgepresst und die Flüssigkeit filtrirt. Das erhaltene Filtrat wird mit kohlensaurem Kali fast neutralisirt und, um die Kohlensäure aus der Flüssigkeit zu entfernen, aufgeköcht, dann mit Kalkwasser im Ueberschusse versetzt, aufs Neue aufgeköcht, um die Ablagerung des Niederschlags, welcher arsenigsaurer oder arsensaurer Kalk sein kann, zu befördern. Der auf einem Filter gesammelte, mit Wasser gewaschene, gut ausgetrocknete Niederschlag wird mit seinem doppelten Volumen frisch geglühten Kohlenpulvers, dem man noch Borsäure zusetzen kann, gemengt, in eine geeignete Glasröhre, welche an einem Ende verschlossen ist, gebracht und über der Weingeistlampe mit Hülfe des Löthrohrs geglüht, bis das Arsen sublimirt ist. Zu bemerken ist, dass Feuchtigkeiten, die sich aus den Kalksalzen bei gelinderer Hitze schon ver-

flüchtigen und im oberen Theile der Röhre anlegen, durch einen mit Löschpapier umwickelten Glasstab entfernt werden müssen, da durch Herabfließen derselben auf den glühenden Theil der Röhre diese zersprengt werden kann.

Grössere Mengen des durch Kalkwasser erhaltenen Niederschlags glüht man in einer passenden Retorte.

Nach *Rapp's* im Jahre 1811 bekannt gemachter Methode werden die zu untersuchenden organischen Substanzen, wenn es erforderlich ist, zerkleinert, mit dem Doppelten ihres Gewichtes Salpeter innig gemengt und getrocknet, oder, wenn sie trocken sind, z. B. Mehl, unmittelbar mit Salpeter gemengt, dann in kleinen Portionen in einen glühenden hessischen Schmelztiegel eingetragen und verpufft. Wenn die zuerst eingetragene Menge nach der Verpuffung nicht weiss, sondern grauweiss und kohlehaltig ist, so muss der Masse noch Salpeter zugesetzt werden. Ist Alles verpufft und die Masse zum glühenden Flusse gekommen, so lässt man dieselbe erkalten und löst sie in destillirtem Wasser auf. War Arsen in den untersuchten Substanzen, so ist es als arsensaures Kali in der Auflösung. *Rapp* prüfte die mit Essigsäure gesättigte Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyde.

Nach Anderen kann man die Salzmasse in überschüssigem Kalkwasser auflösen, den Rückstand auf dem Filter sammeln, auswaschen, gut trocknen, dann, mit Kohle gemengt, in einem Kölbchen oder einer Glasröhre bis zur Reduction des Arsens aus dem arsensauren Kalke erhitzen.

Auch kann man die Auflösung der Salzmasse mit reiner Salzsäure stark sauer machen und durch Schwefelwasserstoff, welcher aber längere Zeit durch dieselbe geleitet werden muss, das Arsen fällen, das gewonnene Schwefelarsen aber nach einer geeigneten Methode weiter behandeln.

Ferner kann die in destillirtem Wasser gelöste Salzmasse nach *Duflos* und *Hirsch* mit doppelt so viel reiner Schwefelsäure versetzt, als die Neutralisation des Kalis vom verbrauchten Salpeter erfordert, und zur Trockene verdunstet werden, um etwa noch im Salze vorhandene salpetrige und Salpeter-Säure zu verflüchtigen, der Rückstand aber, in dem Sechsfachen Wasser gelöst, nach einer der später anzugebenden verbesserten *Marsh'schen* Methoden weiter geprüft werden. —

Nach *Roloff's* Methode wird das Flüssige der *Contenta* des Magens, nachdem sie zuvor mit hinreichend destillirtem Wasser verdünnt sind, abfiltrirt, gekocht und nach und nach mit kleinen Mengen Salpetersäure versetzt, bis es eine hellgelbe Farbe angenommen hat, wodurch die organischen Stoffe in der Flüssigkeit theils zerstört, Fett und Eiweiss aber abgeschieden werden. Die Flüssigkeit wird nun aufs Neue filtrirt, dann mit Ammoniak neutralisirt, vorläufig mit Reagentien geprüft und, wenn diese Arsen erkennen lassen, mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene, gewaschene, getrocknete Niederschlag wird mit seinem gleichen Gewichte kohlensauren Kali und der Hälfte Kohlenpulver gemengt zur Sublimation

des Arsens in einer Glasröhre erhitzt. Sollte der erste Versuch misslingen, so ist der Magen und Zwölffingerdarm zu einem zweiten anzuwenden.

Professor *Fischer* in Breslau empfahl, das Arsen aus Flüssigkeiten durch die Säule von Volta oder auch durch eine einfache galvanische Kette auf einem Gold- und Kupferdrahte zu reduciren. Hierbei entweicht aber am negativen Pole, wo sich auch das Arsen anlegt, arsenhaltiges Wasserstoffgas, welches aufgefangen und untersucht werden muss. Für Versuche mit kleinen Mengen des mit Sauerstoff verbundenen Arsens in schwach saurer Auflösung wird ein Apparat hinreichen, der aus einer etwa 3" langen, $1\frac{1}{2}$ " weiten, an beiden Enden offenen Glasröhre besteht, an welcher ein Ende mit Blase, durch Faden befestigt, geschlossen ist. In diese Röhre wird die zu prüfende Flüssigkeit gegossen und der — Poldraht von einer einfachen Kette, bestehend aus einer Zink- und Kupferplatte von 3 □" geleitet. Die Glasröhre wird hierauf in ein Glas mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, gestellt und in das Glas der + Poldraht geleitet, so dass dessen Ende der Blase genähert ist. Aufgelöste organische Materie hindert die Wirkung der galvanischen Kette nicht, kann sie jedoch verzögern. Dem Auge nicht sichtbare Mengen am negativen Poldraht abgelagerten Arsens erkennt man am Geruche, wenn der Draht in eine Weingeistflamme gebracht wird.

Döbereiners s. g. stöchiometrische electrische Kette ist hier auch zu empfehlen, denn bei diesem

Apparate ist zugleich auf das sich entwickelnde Arsen-Wasserstoffgas Rücksicht genommen.

Die Wirkung dieses Apparates scheint bei 5000 facher Verdünnung der aufgelösten Arsenverbindung begrenzt zu sein.

Zier's Verfahren besteht darin, die Contenta des Magens mit hinreichender Menge destillirten Wassers zu verdünnen, die Flüssigkeit durch ein Haarsieb abzuseihen und mit Reagentien zu prüfen. Genügt dieses nicht, so wird der Rückstand einige Minuten mit Wasser ausgekocht; ist auch dieses nicht zureichend, so wird der Rückstand noch mit ein bis anderthalb Unzen essigsauren Kalis mit überschüssiger Essigsäure und genügendem Wasser gekocht und die gewonnene Flüssigkeit geprüft. *Zier* gründete diese Behandlung auf die Beobachtung, dass 3 Theile essigsauren Kalis einen Theil arseniger Säure in wenigem Wasser auflöslich machen.

Dr. Thomas Cooper empfiehlt, die verdächtige Substanz zuerst mit dem Mikroscope zu prüfen, um etwa kleine Theilchen unaufgelöster arseniger Säure zu entdecken. Ist dieses nicht möglich, die Masse bei 100 °C zu trocknen, von der getrockneten Masse aber einen Theil mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Lampenschwarz, Elfenbeinschwarz oder Kohle zu mengen, dann in eine 6 bis 9" lange, $\frac{1}{2}$ " weite, an einem Ende verschlossene Glasröhre zu bringen, so dass $\frac{1}{2}$ bis 1" derselben gefüllt wird, und, nachdem die Oeffnung der Röhre leicht mit einem Korke verschlossen ist, der Einwirkung einer Oel- oder Weingeistflamme auszusetzen.

War Arsen in der verdächtigen Substanz, so wird es sich in schwarzglänzenden Metalltheilchen am oberen Ende der Röhre ansetzen, die, zwischen Kupferplatten, Weisskupfer, auf Kohle erhitzt den knoblauchartigen Geruch geben.

Eine andere hinreichende Portion aber mit destillirtem Wasser eine viertel Stunde zu kochen, die Flüssigkeit abzufiltriren, durch Abdämpfen zu concentriren und in drei Probirgläser zu vertheilen.

In dem einen der Gläser mit einem Tropfen einer Auflösung des kohlensauren Kali's die arsenige Säure zu sättigen, alsdann schwefelsaures Kupferoxyd hinzuzusetzen. Erscheint ein Niederschlag, so soll die Gegenwart der arsenigen Säure evident erwiesen sein.

Ferner in ein anderes Glas einige Tropfen chromsauren Kalis zu schütten. Entsteht dadurch nach einer halben Stunde eine helle grasgrüne Farbe, so ist arsenige Säure gewiss zugegen; wird die grüne Farbe aber durch einen Tropfen Ammoniak blau, so rührte sie von Kupfer her.

In der dritten Portion soll der durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak bewirkte dichte gelbe Niederschlag die Gegenwart der arsenigen Säure sicher beweisen. Professor *Ticinus* in Dresden empfiehlt, die organische Materie mit kalihaltigem Wasser zu kochen, die Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure übersättigt ist, zur Trockne abzudampfen, den Rückstand zu verbrennen und mit Wasser auszuziehen und aus der wasserklaren, arsensaures Kali enthaltenden Auflösung das Arsen zu fällen.

Serullas gab im Jahre 1822 zur Entdeckung der kleinsten Mengen des Arsens in Spiesglanz-Präparaten an, den Schwefelspiesglanz gut zu rösten und alsdann mit seinem gleichen Gewichte Weinstein in einem verschlossenen Tiegel zu glühen, die Masse in einem passenden Apparate mit Wasser zu benetzen und das sich sogleich entwickelnde Wasserstoffgas, dem Arsenwasserstoff beigemengt ist, wenn beim Spiesglanz Arsen war, aufzufangen. Beim Verbrennen dieses Gases in einer länglichen engen Glasglocke wird sich ein braunes Häutchen an dieselbe ablagern und die Gegenwart des Arsens anzeigen. *Serullas* gründete hierauf im Jahre 1823 eine Methode zur Entdeckung des Arsens bei Vergiftungen und schrieb vor, die verdächtige Substanz mit Wasser auszukochen, die Flüssigkeit zur Trockne abzdampfen, den Rückstand mit der doppelten Menge arsenfreien Spiesglanzes zu glühen und alsdann auf die angegebene Weise Wasserstoff daraus zu entwickeln, welches die Arsenablagerung machen wird beim Verbrennen, wenn dieses Metall zugegen war. Nach *Smitson* soll die (getrocknete) arsenhaltige Substanz mit Salpeter geschmolzen, der Salzkückstand mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit mit Essigsäure gesättigt und zur Trockne abgedampft, dann aber das auf's Neue in Wasser gelöste Salz mit salpetersaurem Silberoxyd auf Arsensäure geprüft werden. Nach *Robert Christison's* im Jahre 1824 mitgetheilte Methode sollen die organischen Materien, wenn es erforderlich ist, verkleinert, mit Wasser zwei bis dreimal ausgekocht und kolirt werden. Die Flüssigkeit soll dann mit we-

nig Essigsäure versetzt werden, theils um dem hindernden Einflusse freien Alkali's zu begegnen, theils um organische Stoffe zu fällen. Ist der durch Essigsäure bewirkte Niederschlag gering, so wird die Flüssigkeit unmittelbar, sonst aber, nachdem dieser durch's Filter abgeschieden ist, gekocht, theils um die der Einwirkung des Schwefel-Wasserstoffgases hinderliche Kohlensäure zu verjagen, theils um durch die Essigsäure nicht gefällte Stoffe auszuscheiden. Die Flüssigkeit wird von den gefällten Stoffen durch Leinwand geschieden, die letzteren werden ausgepresst, mit Wasser angerührt auf's Neue gepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten aber sollen filtrirt, eine Zeitlang mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann erhitzt werden, damit sich der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag besser ablagerere. Die Flüssigkeit wird durch Abgiessen und Filtriren von dem in der Ruhe abgelagerten Niederschlage geschieden; ist sie klebrig, so muss das Abgegossene erhitzt, dann wieder mit dem Reste durch Schütteln vereinigt und hierauf zur Ablagerung des Niederschlages ruhig hingestellt werden. Der nun auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde zwischen Löschpapier gepresst, dann mit dem Messer davon entfernt und auf glattem Papier bei 212° F getrocknet, hierauf mit schwarzem Flusse gemengt in einer 3" langen, $\frac{1}{8}$ " bis $\frac{1}{4}$ " weiten Glasröhre, welche nicht über $\frac{3}{4}$ " hoch gefüllt sein darf, über der Weingeistlampe mit Hülfe des Löthrohres bis zur Reduction des Arsens erhitzt. Feuchtigkeit, die sich anfänglich

beim Erhitzen im oberen Theile der Röhre anlegt, wird auf bekannte Art entfernt.

Nach *Berzelius* soll man die zu untersuchenden Substanzen, wenn es erforderlich ist, zerkleinern, mit verdünnter Kalilauge, wie nach *Rose's* Verfahren, kochen, dann die kolirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigen, vom Niederschlage abfiltriren und Schwefelwasserstoff hineinleiten, wodurch Schwefelarsen in gelben Flocken gefällt wird. Ist der Arsengehalt in der Flüssigkeit zu gering, so wird sie nur gelb gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Sie muss in diesem Falle durch Abdampfen concentrirt werden. Bei zunehmender Koncentration der Säure wird das Schwefelarsen abgeschieden. Wird die Flüssigkeit gelb, scheidet sich beim Abdampfen derselben kein Niederschlag ab, so ist dieses kein Beweis der Gegenwart des Arsens, da dieses eintrifft, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, die zu salpetriger Säure reducirt die aufgelösten thierischen Stoffe gelb färbt.

Der Niederschlag wird auf ein kleines Filtrum gesammelt und gewaschen. Beträgt die Menge des Niederschlags so wenig, dass sie nicht vom Filter entfernt werden kann, so wird er mit Aetzammoniak davon aufgelöst und das Schwefelarsen auf einem Uhrglase nach dem Verdunsten des Ammoniaks gesammelt, dann in kleinen Portionen auf Salpeter geworfen, welcher in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre zum glühenden Flusse gebracht ist. Das Schwefelarsen wird unter geringem Aufbrausen ohne Feuererscheinung oxydirt. Die erkaltete Salzmasse,

welche arsensaures Kali enthält, wird in möglichst wenigem destillirtem Wasser gelöst, mit überschüssigem Kalkwasser zum Kochen erhitzt, um die Fällung des arsensauren Kalkes zu befördern. Der gesammelte, getrocknete Niederschlag wird gelinde für sich geglüht, dann mit frisch geglühter Kohle gemengt und in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, die hierauf eine Strecke oberhalb der Masse durch Ausziehen vor dem Löthrohre verengert wird. Anfänglich wird jetzt das Gemenge zur Verjagung etwa wieder aufgenommener Feuchtigkeit gelinde erhitzt, dann der Löthrohrflamme bis zum beginnenden Schmelzen des Glases ausgesetzt. Das reducirte Arsen wird sich im verengten Theile der Röhre anlegen, wo es deutlich erkannt werden kann, wenn das so behandelte Schwefelarsen nur $\frac{1}{10}$ Gran wog. Borsäure, welche man dem Gemenge zusetzen kann, bewirkt die Reduction des Arsens bei geringerer Hitze, hat aber den Nachtheil, dass sie durch Aufblähen beim Schmelzen störend wird.

Berzelius empfahl später, zur Abkürzung der Probe das Schwefelarsen noch feucht mit trockenem kohlensaurem Natron zu mengen und fast trocken in den weiten Theil einer an beiden Enden offenen, an einem Ende zu einer langen Spitze ausgezogenen Glasröhre zu bringen und zu erhitzen, wobei sich ein Schwefelsalz bildet. Bei kleinen Mengen kann die Masse, auf einen Glassplitter gestrichen, in die Röhre gebracht werden. Hernach den weiten Theil der Glasröhre luftdicht mit einem Apparate in Verbindung zu bringen, in welchem durch Einwirkung reiner

verdünnter Schwefelsäure auf ebenfalls arsenfreien Zink genugsam Wasserstoffgas entwickelt wird. Nachdem die atmosphärische Luft im Apparate durch Wasserstoff ersetzt ist, das Gemisch in der Reductionsröhre mittelst der Weingeistlampe zum starken Glühen zu bringen. Hierbei wird ein Wasserstoff-Sulfidsalz gebildet und das reducirte Arsen sich im engeren Theile der Röhre anlegen. Bei grösseren Mengen des gefällten Schwefelarsens empfahl *B.* in neuerer Zeit, die Auflösung desselben in Aetzammoniak mit trockenem kohlensauren Natron zu vermengen, durch Abdampfen zu concentriren und derselben, wenn sie einen hohen Grad der Concentration erreicht hat, so viel frisch geglühtes Kohlenpulver zu zusetzen, dass das Liquidum davon eingesogen wird. Die Masse hierauf bei einer Temperatur, welche 100 °C nicht übersteigt, gut auszutrocknen und in ein an einem Ende verschlossenes, nach der Quantität $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ " weites Glasrohr zu bringen, dieses vor der Lampe ausziehen und zugleich nahe der Masse umzubiegen, so dass es eine kleine Retorte mit 6 bis 8" langem Halse darstellt. Die so gebildete Retorte wird in einem kleinen Tiegel mit getrocknetem Sande umgeben und der Tiegel, nachdem er so gestellt ist, dass ein grosser Theil des Retortenhalses kühl bleibt, in Kohlenfeuer zum starken Glühen erhitzt. Bei dieser Operation entweicht Kohlenoxydgas, Arsen legt sich im Retortenhalse an, und Schwefelnatrium bleibt in der Retorte zurück. —

Da Schwefelwasserstoff nur langsam auf Arsensäure einwirkt, so kann man nach *Berzelius*,

wenn diese Säure in der sauren Auflösung ist, die Flüssigkeit mit Sulfhydrat von Ammonicum (Hydrothion-Ammoniak) übersättigen, das Gemische eine Stunde in gelinder Wärme stehen lassen, dann mit Salzsäure im Uebermaasse versetzen und den dadurch gewonnenen Niederschlag, der Schwefel sein kann, wie einen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen ferner behandeln.

Marcet & Dr. Paris geben zur Erkennung der arsenigen Säure in zu prüfenden Substanzen an, an der Oberfläche einer daraus mit Wasser bereiteten filtrirten Flüssigkeit zwei Glasstäbe, deren einer mit Ammoniak, der andere mit einer Auflösung des salpetersauren Silberoxydes benetzt ist, in Berührung zu bringen. Bei Gegenwart der geringsten Mengen arseniger Säure wird am Berührungspuncte der Stäbchen eine hellgelbe Trübung entstehen und sich als Niederschlag ablagern.

Da aber durch phosphorsaure Salze ähnliche Trübung entstehen kann, so soll nach *Paris* mit der Flüssigkeit eine breite Linie auf weissem Papiere gezogen werden und längs dieser eine Linie mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyde, welche röthlich gelb wird, wenn arsenige Säure in der geprüften Flüssigkeit zugegen ist, aber ebenso von Phosphorsäure entstehen kann. Der durch arsenige Säure entstandene gelbröthliche Strich ist rauh, geronnen, flockig und wird allmählig braun, dagegen der durch Phosphorsäure entstandene homogen, glatt, wie mit einem Pinsel aufgetragen ist, und nach einigen Minuten schon in ein dunkles Grün übergeht, welches immer

dunkler und zuletzt ganz schwarz wird. Das Sonnenlicht ist bei diesem Versuche auszuschliessen.

Von *H. Wackenroder* wurde sehr zweckmässig vorgeschlagen, die zu untersuchenden verdächtigen Substanzen, wenn es erforderlich, zu zerkleinern, mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Breie anzurühren, dagegen organische Materie enthaltende Flüssigkeiten unmittelbar anzuwenden, dann mit Chlorkalk (für welchen man auch chlorigsaures Natron nehmen kann) und so viel reiner Salzsäure zu versetzen, dass letztere stark vorwaltet und das Ganze in einer Porzellanschale zu digeriren, damit die organische Materie vom frei gewordenen Chlor zerlegt und gefällt, die arsenige Säure, die Arsensäure oder die Salze dieser Säuren, sowie das Schwefelarsen völlig aufgelöst werden. Nach dieser Behandlung klärt sich das Flüssige, selbst wenn Blut darin enthalten ist, schnell und wird leicht filtrirbar. Ist die Flüssigkeit einer Probe nicht hell und filtrirbar, so muss zur Masse auf's Neue Chlorkalk und nach Bedarf Salzsäure gesetzt werden, bis die Flüssigkeit leicht filtrirbar und klar wird. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit kann der Rückstand auf dem Filter noch mit Wasser ausgewaschen werden. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird freies Chlor durch Stehen der Flüssigkeit an der Luft oder Erwärmen derselben entfernt. Trübt sich die Flüssigkeit stark beim Erwärmen, so muss sie auf's Neue filtrirt werden, geringe Trübung hindert aber nicht. Alle Metalle mit Ausnahme des Silbers, welches als Chlorsilber ungelöst bleibt, werden in Auflösung erhalten, wenn

sie sich in der verdächtigen Substanz vorfinden. Die Auflösung enthält das Arsen als Arsensäure. Anhaltend muss nun Schwefelwasserstoff durch die geklärte Flüssigkeit geleitet werden; denn die Arsensäure wird nur allmählig dadurch zersetzt. Stets entsteht durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag, wenn auch kein Arsen in der Flüssigkeit ist; derselbe rührt aber von organischer Materie her und sieht manchmal dem Schwefelarsen ähnlich. Enthält die Flüssigkeit salpetrige Säure oder Chlor, so wird Schwefelwasserstoff zersetzt und Schwefel gefällt. Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wird das Filter zerschnitten und in einer Digerirflasche mit gleichen Theilen ätzenden Ammoniaks und Wassers übergossen, wodurch Schwefelarsen, so wie organische Substanzen aufgelöst werden. Die nun abfiltrirte Flüssigkeit wird auf einem Uhrglase zur Trockne verdunstet.

Ist viele organische Materie mit dem Schwefelarsen zugleich gefällt, so kann das zerschnittene Filter, auf dem der Niederschlag gesammelt ist, nochmals wie oben mit chorigsaurem Natron und Salzsäure behandelt werden, um diese mehr abzuscheiden.

Der Rückstand auf dem Uhrglase, der meist braun gefärbt erscheint durch dem Schwefelarsen beigemengte organische Materie, wird mit dem 4 bis 8 fachen Gewichte trocknen kohlensauren Natrons und etwas Wasser zu einer Paste gemacht, diese in eine Glasröhre zur Reduction, wie bei

Berzelius Methode angegeben, gebracht. Nachdem die Luft im Apparate durch Wasserstoffgas ersetzt ist, erhitzt man die Substanz in der Röhre anfänglich gelinde, indem eine Weingeistlampe immer schnell darunter von hinten nach vorne bewegt wird, um die Feuchtigkeiten aus der Masse fortzuschaffen, dann etwas mehr um die organische Substanz zu zerstören, die bei dieser Reductionsmethode wenig hindert, hiernach aber mit Hülfe des Löthrohres bis zur Reduction des Arsens. Nach *Wackenroder* lässt sich so noch $\frac{1}{2000}$ Gran Arsen erkennen.

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag kann auch mit Salpetersäure behandelt, dann mit Wasser verdünnt und die filtrirte Flüssigkeit mit Reagentien geprüft werden.

Nach der oben angegebenen Methode *Wackenroder's* wurden auch die Leichen der durch die Gesina Gottfried in Bremen vergifteten Personen derzeit von *Stromeyer* untersucht. Diese Prüfungsmethode zeigte sich also bewährt in einem berühmten Prozesse.

Später empfahl *Wackenroder*, die organischen Substanzen mit verdünnter Salzsäure auszukochen, durch anhaltend in die Abkochung geleitetes Chlor die aufgelösten organischen Substanzen zu fällen, dann die Flüssigkeit zur Extractdicke abzudampfen, wobei der grösste Theil der freien Salzsäure verflüchtigt, die durch dieselbe gelöste organische Materie aber gefällt wird, die zurückbleibende Masse dann mit Wasser ausziehen und auf's Neue Chlor durch die Flüssigkeit zu leiten und diese Behandlung zu wie-

derholen, bis die Flüssigkeit fast wasserhell durch's Filter geht. Nachdem das freie Chlor durch Stehen der Flüssigkeit an der Luft oder durch Sieden aus derselben entfernt ist, das Arsen aus der Flüssigkeit durch anhaltendes Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den gewonnenen Niederschlag aber nach der oben angegebenen Methode weiter zu behandeln, um das Arsen metallisch daraus abzuscheiden.

Ozanam und *Ide*, Aerzte zu Lyon, untersuchten Theile einer Leiche, welche schon sieben Jahre begraben gewesen, und Schabsel aus dem Sarge derselben auf folgende Weise: Die genannten Substanzen wurden durch Kochen mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgeseiht und zur Extractdicke verdunstet, das Extract aber in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit Chlor behandelt, wodurch sie nur unvollkommen entfärbt wurde. Das mit Extract gesättigte Wasser wurde daher zur Trockne verdampft. Dann wurden vier Unzen Salpeter in einem Digerirgefäße über glühenden Kohlen flüssig gemacht und die getrocknete Substanz bei kleinen Stücken auf den fließenden Salpeter gebracht, wodurch bei jeder Portion Verpuffung entstand. Die erkaltete, in destillirtem Wasser gelöste, mit Salpetersäure gesättigte Salzmasse wurde mit Reagentien geprüft. Es wurde arsenige Säure in derselben gefunden.

Auch *Edmund Davy* empfahl 1834 die Voltaische Säule zur Ausmittelung kleiner Mengen des Arsens in organischen Gemengen, wobei die letzteren nicht hinderlich werden.

Tauflieb gab 1834 folgendes Verfahren an:

Die durch Abkochen der verdächtigen Materien mit Wasser erhaltenen schleimigen Flüssigkeiten sollen mit einer Auflösung des Zinkoxyd's in Kalilauge gekocht werden. (Man kann auch die organischen Materien, wie Magen, Darm, und deren Inhalt, gleich mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge und hinreichendem Wasser auskochen.) Das Zinkoxyd verbindet sich dabei leicht mit der organischen Materie zu einer unlöslichen sich ziemlich schnell ablagernden Verbindung, während die arsenige oder Arsensäure, mit Kali verbunden, in der darüber stehenden Flüssigkeit bleibt, die ausserdem noch überschüssiges Zinkoxyd enthält. Statt dessen kann man der zu untersuchenden Flüssigkeit auch aufgelöstes schwefelsaures Zinkoxyd zusetzen und dann Aetzkali im Ueberschusse, oder auch nur kohlensaures Kali. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Rückstand mit Wasser ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt und von dem dadurch entstandenen Niederschlage durch Filtration getrennt. Jetzt wird hinreichend Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, welcher das Arsen in gelben Flocken, nicht aber das Zinkoxyd fällen, wegen der freien Säure. Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, dann getrocknet in eine 3" lange, an einem Ende verschlossene Glasröhre gebracht und darauf ein Blättchen Blattsilber. Das zugeschmolzene Ende der Röhre wird über der Weingeistlampe erhitzt, bis sich das Schwefelarsen verflüchtigt, wobei es dem Silber den Schwefel abtritt, das Arsen aber sich

als grauschwarzer Metallring oberhalb der erhitzten Stelle anlegt. Will man das Arsen des Schwefelarsens lieber in arsenige Säure umwandeln, so muss man anstatt des Silberblättchens Silberoxyd anwenden; die Zersetzung geschieht dann rasch bei nicht hoher Temperatur und arsenige Säure legt sich im oberen Theile der Röhre in Form kleiner octaëdrischer Krystalle an. Sehr kleine Mengen des Schwefelarsens lassen sich leichter erkennen, wenn man dieselben unmittelbar auf eine zum Rothglühen erhitzte Silbermünze bringt. Auf der Münze entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelmetall, während das freigewordene Arsen den bekannten Geruch verbreitet und leichten Rauch.

Tauflieb konnte nach seinem Verfahren $\frac{1}{10}$ Gran arseniger Säure in einem halben Pfunde Nahrungsstoffe erkennen.

Christison hat in einer Dissertation „de exploratione chemica veneficii arsenico facti. Hann. 1836“ vorgeschlagen, die Eingeweide und deren Inhalt eine halbe Stunde mit Wasser zu kochen, das Decoct zu filtriren, abzudampfen, und das Extract mit Alkohol auszuziehen und den alkoholischen Auszug weiter zu prüfen. (Die Methode soll nur zuverlässig sein, wenn keine vegetabilischen Substanzen zugegen sind, die indess selten fehlen).

Nach *Dranty* sollen die animalischen Substanzen mit etwas Wasser zum Sieden erhitzt und filtrirt, aus der filtrirten Flüssigkeit mit ein Viertel ihres Gewichtes Alkohol die Gallerte gefällt,

jene dann wieder filtrirt, bis auf $\frac{1}{3}$ abgedampft und nun mit Schwefelwasserstoff behandelt werden.

James Marsh theilte im *Edinburgh new philosophical journ.* 1836 eine Methode zur Ausmittelung des Arsens, welches organischen Substanzen beigemengt ist, mit, die grosses Aufsehen machte und in Folgendem besteht: In verdächtigen Flüssigkeiten wird Wasserstoff erzeugt, mit dem zugleich sich Arsenwasserstoff entwickelt, wenn die Flüssigkeiten eine Arsenverbindung enthalten. Dieses Gasgemenge wird entzündet und setzt nach der vollkommneren oder unvollkommneren Verbrennung in der Luft an über die Flamme gehaltene Körper arsenige Säure oder metallisches Arsen ab. *Marsh* behauptet, auf diese Weise aus jeder animalischen, vegetabilischen oder anorganischen Materie, das Arsen finde sich darin als arsenige-, oder Arsen-Säure, als Salz, oder in anderer Gestalt, auch bei den geringsten Mengen vollständig nachweisen zu können. Um nun diesen Zweck erreichen zu können, werden die festen oder breiartigen Materien mit hinreichendem Wasser ausgekocht, das Flüssige durch Koliren und Filtriren vom Festen abgeschieden und das Letztere noch mit Wasser ausgewaschen. Dicke Flüssigkeiten werden zuvor mit Wasser verdünnt, weniger konzentrirte können unmittelbar verwandt werden. Die Flüssigkeiten werden dann mit andert-halb bis drei Drachmen reiner Schwefelsäure vermischt und in einen geeigneten Glasentwickelungs-Apparat gebracht. Als Gasentwickelungs-Apparat empfiehlt *Marsh* eine heberförmig gebogene Glasröhre von $\frac{3}{4}$ " Durchmesser, deren längerer Schen-

kel 8", deren kürzerer 4" lang ist. Der längere Schenkel bleibt offen, der kürzere aber wird durch einen Kork, in welchen ein metallener s. g. Hahn mit enger Oeffnung eingepasst ist, verschlossen. Die Röhre ist mit der Convexität ihres gebogenen Theiles in ein hölzernes Fussgestell eingesenkt und der lange Schenkel derselben mittelst Cautschuc an eine kleine Säule befestigt, welche mit dem Fussgestelle verbunden ist. In den kürzeren Schenkel wird bis an die Umbiegungsstelle ein Glasstäbchen oder Scherbchen gebracht und darauf ein 1 $\frac{1}{2}$ " langes, $\frac{1}{2}$ " breites zusammengerolltes Stückchen Zinkblech, welches vom Glasstäbchen am weiteren Herabsinken gehindert wird. Hernach wird der kürzere Schenkel mit dem beschriebenen Korke verschlossen, dessen Hahn aber geöffnet sein muss. Der beschriebene Apparat ist für 2 bis 3 Unzen Flüssigkeit berechnet. Die angesäuerte Flüssigkeit wird nun durch den längeren Schenkel in den Apparat gegossen, so dass sie im kurzen etwa $\frac{1}{2}$ " unter dem Korke zu stehen kommt. Die Gasentwicklung beginnt hierauf schnell. Nachdem die ersten Gasblasen mit der atmosphärischen Luft aus dem Apparate entwichen sind, wird der Hahn geschlossen. Das bedeutende Schäumen, welches mit eiweisshaltigen schleimigen Flüssigkeiten entsteht, lässt nach *Marsh* bald von selbst nach, kann auch dadurch verhindert werden, dass man die bei kleinen Mengen als Gasreservoir dienende Röhre inwendig mit Oel bestreicht, oder auf die Flüssigkeit in derselben ein paar Tropfen Oel oder Alkohol giesst. Häufig wird indess die ganze Operation

dadurch gestört und ihr Zweck vereitelt. Das entwickelte Gas sammelt sich im kurzen Schenkel und drängt die Flüssigkeit in den längeren zurück, bis sie das Zink nicht mehr berührt. Nun wird der Hahn geöffnet, und das mit einiger Gewalt hervorströmende Gas sogleich entzündet, ferner dicht über die Flamme eine Glas- oder Porzellan-Tafel gehalten. Diese werden anfänglich mit Wasserdunst beschlagen, bald aber durch die Wärme blank und mit einem schwarz metallischen Anfluge bedeckt, wenn Arsen zugegen war. Hält man anstatt der Porzellan-Tafel eine 8 bis 10" lange, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ " weite Glasröhre senkrecht über die Flamme, so legt sich in derselben arsenige Säure an und am Ende derselben lässt der Geruch Arsenwasserstoff erkennen. Beim Ausströmen des Gases kömmt die Flüssigkeit wieder mit dem Zink in Berührung, und aufs Neue wird Gas entwickelt, womit so lange, wie angegeben ist, verfahren wird, als noch Arsenflecke erhalten werden.

Einmal gebrauchtes Zink darf nicht wieder zu diesem Zwecke gebraucht werden, da sich nach *Mohr's* u. A. Beobachtungen metallisches Arsen daran ablagert, etwa $\frac{1}{3}$ des in der Flüssigkeit enthalten gewesen.

Man kann auch an den Kork mittelst eines Platindrahtes ein kleines Glasnäpfchen befestigen, den Apparat mit Wasser füllen und die zu untersuchende Flüssigkeit, etwas Zink und einige Tropfen Schwefelsäure in das Glasnäpfchen schütten, dann den Kork einsetzen, wenn man sehr kleine Mengen von Flüssigkeit zu untersuchen hat. Die Gasentwicklung geht hier natürlich sehr langsam

vor sich. Bei etwas mehr Flüssigkeit kann man den Apparat zum Theil mit Wasser füllen, die angesäuerte Flüssigkeit in dem kurzen Schenkel auf das Wasser giessen, und ein Stückchen Zink, mit einem Faden am Kork befestigt, in dieselbe senken, indem man die Röhre durch den Kork verschliesst.

Die *Marsh'sche* Prüfungsmethode wurde vielfach geprüft und manchen Verbesserungen unterworfen, als Folge deren

1. mehrere einfache und complicirtere Apparate in Vorschlag kamen;
2. man die Luft aus den Gefässen nicht durch das zuerst entwickelte Gas, welches das arsenhaltigste ist, sondern durch mit angesäuertem Wasser und Zink entwickeltes reines Wasserstoffgas entfernt und nur dann erst die zu prüfende Flüssigkeit hineingiesst, wenn das so zuerst entwickelte Gas mit gelber und nicht mit blauer Flamme brennt, ferner auf darüber gehaltenes Porzellan keinen Anflug mit den Eigenschaften des Arsens hervorbringt. Denn so nur kann man überzeugt sein, dass man mit arsenfreien Substanzen, wie Zink, Schwefel- oder Salz-Säure, arbeitet;
3. die organischen Materien mit durch Schwefel- oder Salzsäure angesäuertem Wasser ausgekocht und die abfiltrirten Flüssigkeiten benutzt werden;
4. das Gas über geglühtes Chlorcalcium geleitet und dadurch ausgetrocknet wird, wozu man ein mit trockenen Stückchen des Chlorcalciums gefülltes Röhrchen zwischen dem Entwickel-

ungs-Apparat und der Ausgangsröhre des Gases anbringt. Zugleich werden in diesem Röhrchen von dem rasch sich entwickelnden Wasserstoffgase mit fortgerissene Metalltheilchen, die täuschende Ablagerungen veranlassen können, zurück gehalten. Gegen Ablagerungen von Kohlentheilchen, die etwa aus beigemengten kohlenwasserstoff haltigen Einmengungen herrühren und Folge der Bereitung des Gases aus mit gewissen organischen Materien verunreinigten Flüssigkeiten sind, nützen sie nicht;

5. man sich überzeuge, dass ein metallähnlicher Anflug allein kein genügender Beweis von der Gegenwart des Arsens ist, da Antimon, Eisen, Kohle u. A. ähnliche veranlassen können, auch durch Reduction des Metalls in der geeigneten Porzellan glasur Täuschung entstehen kann. Dieserwegen ist denn auch den Anflug weiter zu prüfen;

6. man fand, dass Schwefelarsen unter organischen Materien nach *Marsh* Vorschrift der Beobachtung entgehen kann.

Als Apparate sind noch zu gebrauchen:

Eine gewöhnliche *Döbereiner'sche* Zündmaschine mit cylindrischem Flüssigkeits-Behälter (Trinkglase). Doch muss die Röhre, aus welcher das Gas strömen soll, nicht zur Seite, sondern nach aufwärts ausmünden.

Wo geeignete Apparate fehlen, kann man durch einen Kork ein Glasrohr von geeigneter Enge befestigen. Das Rohr muss mindestens eine Linie im Durchmesser haben, oder zu einer feinen

Spitze ausgezogen sein, doch schmilzt die letztere leicht, wenn das Wasserstoffgas entzündet wird. Der so vorgerichtete Kork aber, nachdem zuvor mittelst eines Fadens ein Stück Zink an denselben befestigt ist, ist in die Mündung eines Arzneiglasses oder kölnischen Wasserglases, deren Boden zuvor abgesprengt sind, einzupassen. Diese Vorrichtung aber ist in ein cylindrisches Trinkglas zu stellen, welches angesäuerte Flüssigkeit enthält. Dieser Apparat hat natürlich den Uebelstand, dass man das Gasrohr mit dem Finger verschliessen muss, (da Wachs kaum hält), bis sich Gas genug gesammelt hat, was bei langsamer Gasentwicklung sehr ermüdend sein mag.

Zur Konstruktion eines Apparates bediene ich mich eines sperrbaren Hahnes von Messing, der, nach oben gerichtet, eine feine Oeffnung wie bei den Zündmaschinen, nach unten ein etwa $1\frac{1}{2}$ " langes Rohr von Schreibfederdicke hat. Durch dieses letztere kann der Hahn wie eine Glasröhre in einen Kork befestigt werden. Mittelst des Korkes befestige ich den Hahn in der Mündung eines cylindrischen Opodeldokglases von 3 bis 4 Unzen Capacität, dessen Boden abgesprengt ist, bis zu dessen unterer Oeffnung ein Stück Zink reicht, welches durch einen durch den Kork gezogenen Faden befestigt ist, und stelle nun diese Vorrichtung in ein cylindrisches Trinkglas (Becherglas), welches angesäuertes Wasser enthält, dem die zu untersuchende Flüssigkeit zugesetzt wird, wenn die Luft in den Gefässen durch Wasserstoff ersetzt ist. Durch die Möglichkeit, die Messingvorrichtung in Körke von verschiede-

ner Grösse befestigen zu können, ist man im Stande, den Apparat nach Bedarf grösser oder kleiner zu machen, oder anders zu construiren. Zu diesem Zwecke ist noch die Messingvorrichtung so eingerichtet, dass das Gasausmündungsrohr, welches durch Abschrauben entfernt werden kann, durch ein anderes grösseres im rechten Winkel gebogenes ersetzt werden kann, um an dieses Glasröhren zu geeigneten Zwecken mit Kork befestigen zu können. Auch kann man sich eines kleinen Kolbens oder einer Flasche mit weiter Mündung als Apparat bedienen, auf welche ein zweimal durchbohrter Kork genau passt. Durch die eine Oeffnung des Korkes führe ein Glastrichter mit langem Rohre bis fast auf den Boden des Gefässes (statt des Trichters kann auch eine weite Glasröhre dienen, auf deren obere Mündung man ein kleines Glastrichterchen stellen kann), durch die andere aber ein gerades, enges Glasrohr, welches nur bis eben unter den Kork reicht, oder ein sperrbarer Hahn, wie z. B. der beschriebene. Zu anderen Zwecken kann auch ein winkelförmig gebogenes dünnes Glasrohr eingepasst werden.

In den Kolben oder die Flasche wird zuvor granulirtes Zink gebracht, alsdann der Kork darauf befestigt und durch den Trichter oder das Glasrohr bei geöffnetem Hahne oder Rohre etwas verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gegossen, um die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch das sich hiernach entwickelnde Wasserstoffgas zu treiben; darauf wird (denn früher würde der Apparat bei Entzündung des Gases platzen) das Gas geprüft, und, wenn dieses geschehen ist,

die zuuntersuchende Flüssigkeit durch den Trichter auf das Zink gegossen. Durch die Anwendung granulirten Zinks wird eine raschere Gasentwicklung sehr gefördert.

Starkes Schäumen der Flüssigkeit in der Flasche wird verhindert, wenn Alkohol durch den Trichter gegossen wird.

Mit einer im rechten Winkel gebogenen Röhre versehen, kann der zuletzt beschriebene Apparat, wie angegeben werden wird, zur Zersetzung des Arsenwasserstoffs in einer glühenden Röhre, so wie zur annähernden quantitativen Bestimmung des Arsens beim Glühen des Gases mit fein zertheiltem Kupfer oder Kupferoxyd benutzt werden. Auch lassen sich an die winkelförmige Röhre leicht Röhren, mit Chlorcalcium oder Baumwolle gefüllt, mittelst durchbohrter Körke anbringen, um entweder das Gas auszutrocknen, oder auch mechanisch demselben beigemengte Theile zurück zu halten. Mit winkelförmigem Rohre ist der Apparat zur Ausführung der später anzugebenden Methode von *Pettenkofer* sehr geeignet. An den horizontalen Theil der winkelförmigen Röhre kann eine dickere, mit Chlorcalcium oder Baumwolle gefüllte Röhre durch Kork befestigt werden, hieran wieder ein dünnes, 1 1/2 bis 2" langes Rohr, durch welches der Apparat mit einer reinen, 3" langen, weiteren und zu einer Spitze ausgezogenen, wie nach *Pettenkofer's* Vorschrift, oder mit einer dergleichen theilweise mit Kupferoxyd gefüllten verbunden werden kann.

Vorschläge zu Apparaten findet man ferner von *Morton*, *Köppelin* et *Kampmann*, *Blancard*,

Balard, Bérard und Ponzin, Danger & Flan-
din, Duflos & Hirsch und Anderen angegeben,
 von welchen einige sehr complicirt und kostbar
 sind.

Da die Verwechselung des Arsens mit ande-
 ren Metallablagerungen, besonders aber mit Anti-
 mon so gefährliche Folgen haben kann, so ist
 die fernere Prüfung der nach *Marsh* erhaltenen
 Metallablagerung unerlässlich, und ich halte es
 nicht für überflüssig, hier die vorzüglichsten Un-
 terschiedsmerkmale zwischen Arsen und Antimon,
 als den ähnlichsten Metallen, wie dieselben von
Bischoff und *Wackenroder* angegeben werden,
 mit zu theilen.

Marsh giebt an, die Porzellanplatte, welche,
 unmittelbar in die Gasflamme gehalten, einen
 schwarzen Fleck bekam, durch eine andere zu er-
 setzen, auf welcher ein Tropfen destillirtes Was-
 ser ist, und diese, den Tropfen Wasser nach un-
 ten, einige Augenblicke in der Entfernung von
 1" gegen die Flamme zu halten. Durch vollkom-
 mene Verbrennung des Gases wird das Metall in
 demselben oxydirt und als Oxyd vom Wasser auf-
 genommen. Arsenige Säure wird im Wasser auf-
 gelöst sein und durch salpetersaures Silberoxyd
 erkannt werden können, wogegen Antimonoxyd im
 Wasser ungelöst bleibt.

Genauer ist es, ein $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{2}{3}$ " im Durch-
 messer haltendes langes Glasrohr, inwendig mit
 Wasser befeuchtet, senkrecht mit der einen Oeff-
 nung über die Spitze der Gasflamme zu halten,
 damit das Verbrennungsproduct des Gases das
 Rohr durchströme, welches hiernach, mit einigen

Tropfen Wassers aus der Röhre gebracht, mit Reagentien, z. B. salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, untersucht werden kann.

Bischoff prüft den Metallanflug mit einer Auflösung des chlorigsauren Natrons, worin Arsen leicht auflöslich ist und in der Auflösung weiter durch Reagentien erkannt werden kann, das Antimon hingegen unauflöslich ist.

Wackenroder empfiehlt eine Glasröhre, in welcher sich, nachdem sie an einer Stelle glühend gemacht worden, aus dem durch dieselbe geleiteten Gase Metall abgelagert hatte, an einem Ende durch Zuschmelzen zu schliessen, dann da zu erhitzen, wo der Metallanflug sitzt. Reicht die Luft im Rohre hin, den Anflug zu oxydiren, so wird er als Oxyd sublimirt. Ist nun dieser Sublimat arsenige Säure, so erscheint er bei nicht zu geringer Menge in glasglänzenden körnigen Krystallen, welche, unter den Microscope betrachtet, Octaëderform haben. Beträgt die Menge der sublimirten arsenigen Säure so wenig, dass sie weder eine chemische Untersuchung zulässt, noch durch den Geruch beim Glühen zu erkennen ist, so lässt sich diese in deutlichen Octaëdern krystallisirte arsenige Säure doch noch auf den Splittern der behutsam zerschlagenen Glasröhre bei einer 200 maligen Vergrößerung unter dem Microscope erkennen. Kein anderes Prüfungsmittel soll diesem an Zuverlässigkeit gleich kommen. War der Sublimat in der Röhre Antimonoxyd, und ist er bei der Oxydation des Metalles nicht von der Flamme getroffen worden, so erscheint er unter dem Microscop prismatisch krystallinisch,

bei grösserer Menge des in einer offenen Röhre erhitzten Antimons aber in platten, schief zugespitzten Prismen. Auf der Kohle erscheinen diese Krystalle als ziemlich regelmässige sechsseitige Prismen mit ebener Endfläche, deren Form aus dem geraden rhombischen Prisma, der Krystallform des Antimonoxyds, abzuleiten ist.

Wird das Antimonoxyd in der Glasröhre erhitzt, so macht es diese trübe und verflüchtigt sich nicht, wie die arsenige Säure; wird beim Glühen desselben in der Glasröhre Wasserstoff durch diese geleitet, so wird es wieder reducirt, und die Röhre wird schwarz oder schwarzbraun. Nicht unbeachtet darf bei dieser Prüfung des Metallanflugs gelassen werden, dass Antimonoxyd ausser in der prismatischen Krystallform auch der arsenigen Säure isomorph in regulären Octaëdern unter noch nicht gehörig bekannten Umständen crystallisiren kann.

Nach *Paton* sollen zu untersuchende Substanzen, wenn sie fester Natur sind, wie Brod etc. mit Wasser ausgekocht, das Flüssige abfiltrirt und demselben, wie verdächtigen Flüssigkeiten, so lange Galläpfelaufguss zugesetzt werden, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit soll dann unmittelbar durch Reagentien geprüft werden.

Liebig empfiehlt, nachdem zuvor versucht worden ist, durch Schlämmen arsenige Säure als Pulver aus der Masse zur Prüfung für sich zu erhalten, die verdächtige Substanz, wie nach *Berzelius* Methode, durch Kochen mit verdünnter Kalilauge auszuziehen. Die kolirte dunkelbraune

schleimige alkalische Flüssigkeit mit so viel reiner Salzsäure zu versetzen, dass erstere stark sauer reagirt, um hiedurch die in der alkalischen Flüssigkeit aufgelösten organischen Stoffe zu fällen, dann diese durch ein Tuch unter gelindem Pressen von der klaren hellgelben Flüssigkeit zu trennen. Das auf dem Tuche Zurückbleibende noch 2 bis 3 mal, nachdem es zuvor mit etwas Wasser angerührt, auszudrücken. Die Flüssigkeiten, welche jetzt alles Arsen als arsenige- oder Arsensäure aufgelöst enthalten, aufzukochen, doch nicht durch Abdampfen zu concentriren, indem sich dadurch Arsenchlorid mit verflüchtigen würde, (die Flüssigkeit kann nun nach *Marsh* Methode geprüft werden, nachdem ihr noch Salzsäure zugesetzt ist; sie eignet sich aber nicht, durch Kalkwasser gefällt zu werden, da sie meistens Salmiak enthält, welcher die Fällung des arsenigsaurigen Kalkes verhindert) und das Arsen aus denselben durch hinreichend Schwefelwasserstoff zu fällen. Der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag soll auf einem Filter ausgewaschen, durch verdünnte Kalilauge aufgelöst, die Auflösung zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit, welche stets Kaliim Ueberschusse haben muss, so lange eine Auflösung des salpetersauren Silberoxydes zugesetzt werden, bis ein Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure gelb getrübt wird, sondern klar bleibt. Durch den Zusatz des salpetersauren Silberoxydes entsteht Schwefelsilber, und alles Arsen ist in der Flüssigkeit an Kali, als Arsensäure, gebunden. Ohne die Flüssigkeit zuvor vom Niederschlage zu tren-

nen, soll sie mit Salzsäure übersättigt, dann vom Niederschlage, der aus Chlorsilber und Schwefelsilber besteht, durch Filtriren getrennt, zur Trockne abgeraucht, der schwach geglühte Rückstand aber, mit Kohlenpulver gemengt, in einer geeigneten Glasröhre bis zur Reduktion des Arsens geglüht werden. Das Rohr wird nun unter dem sublimirten Arsen abgeschnitten; letzteres kann, in Salpetersäure gelöst, mit Reagentien geprüft werden.

Ist der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag gering, so ist es nach *Liebig* vortheilhaft und besser, die alkalische Auflösung desselben mit Salzsäure zu übersättigen, aufzukochen und durch überschüssiges Kalkwasser die Arsensäure daraus zu fällen und den so erhaltenen Niederschlag zur Reduction zu verwenden, wie nach *Rose's Methode*.

Zu der alkalischen Auflösung des Schwefelarsens kann auch anstatt des salpetersauren Silberoxydes essigsaures Bleioxyd gesetzt werden, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in welcher stets Kali vorwalten muss, nicht mehr durch Essigsäure gefällt wird. Aller Schwefel des Schwefelarsens wird mit Blei verbunden gefällt, während Bleioxyd und arsenige Säure in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Die Auflösung soll nun, ohne sie vom Niederschlage zu trennen, hinreichend mit Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und in einem passenden Apparate, in dem die atmosphärische Luft durch Wasserstoff ersetzt ist, mit Zink in Berührung gebracht werden. Das sich entwickelnde Gas aber, besonders wenn sein Arsen-

gehalt gering ist, durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet werden.

Diese Methode ist so genau, dass selbst 0, 5 *Milligramm* des Schwefelarsens hinreicht, die Ansetzung eines schwarzmetallisch glänzenden Ringes in der glühenden Leitungsröhre zu veranlassen.

Man kann auch durch verdünnte Kalilauge den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag vom Filter auflösen, der Auflösung etwas Salpeter zusetzen und dieselbe zur Trockne abdampfen, den Salzrückstand aber in einer Porzellanschale gelinde glühen. Durch den Salpeter wird beim Glühen alle organische Materie zerstört. Durch das Kali werden beim Uebergiessen des Salzrückstandes mit Wasser etwa beigemengte Metalloxyde unaufgelöst bleiben, so dass in der Auflösung sich nur arsensaures, schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures und freies Kali aufgelöst findet. Die Auflösung kann nach der Methode von *Rose* behandelt werden.

Die Vorzüge der Behandlung saurer arsenhaltiger Flüssigkeiten sind nach *L.* Einfachheit des Verfahrens und der Vorthail, dass nicht durch organische oder andere Materien die Reaction gehindert wird, wenn dieselbe hinreichend sauer ist.

Nach *Malle* müssen verdächtige Substanzen, wenn sie in flüssiger Form sind, im Wasserbade verdunstet bis zur Trockne, dann aber wie trockene Substanzen mit Alkohol und Aether ausgezogen werden, um etwa darin vorhandene vegetabilische Gifte zu entfernen. Hiernach sollen dieselben in

einer Porzellanschale mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergossen, das Gemenge in gelinder Wärme zur Trockne abgeraucht, der Rückstand aber mit Ammoniak haltigem Alkohol ausgezogen werden, um etwa gebildetes Schwefelarsen daraus aufzunehmen. Die alkoholische Flüssigkeit wird durchs Filter vom Ungelösten getrennt und letzteres noch ein Paarmal mit Alkohol ausgewaschen. Durch Destillation im Wasserbade wird der Ammoniak haltige Alkohol der Flüssigkeit wieder gewonnen, der Rückstand in der Retorte aber mit Königswasser behandelt, um das Schwefelarsen zu oxydiren, die arsenikalische Flüssigkeit alsdann mit Ammoniak neutralisirt und aus derselben durch schwefelsaure Ammoniak-Magnesia die Arseusäure gefällt. Aus dem so gewonnenen arsensauren Doppelsalze soll das Arsen beim Glühen desselben durch Wasserstoffgas reducirt werden.

Malle stellte so Arsen dar aus $1\frac{1}{2}$ ℔ Speisen, welche ein Gemenge von Brod, Fleisch, Gemüse, Eiweiss mit 5 *Milligramme* arseniger Säure waren. *Persoz* giebt in seiner Abhandlung über gerichtliche Nachweisung des Arsens zwei Methoden zu dem Zwecke an. Nach der ersten wird die zu untersuchende Substanz, welche weder Pflanzengifte, noch Quecksilber, oder Antimon enthalten darf, mit verdünnter Salpetersäure digerirt bis zur möglichst vollständigen Zerstörung der organischen Materie, dann mit Wasser verdünnt und gekocht. Die sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidenden harzigen, fettigen Stoffe werden abgesondert und mit kochendem Wasser ausgewaschen, die vereinigten

Flüssigkeiten aber zur Syrupskonsistenz abgeraucht und der Flüssigkeit, wenn sie noch braun ist, unter beständiger Erwärmung so viel Salpetersäure zugesetzt, dass dieselbe orangeroth wird. Hierauf wird die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit $2 \frac{1}{2}$ Theilen Salpeter gemengt, in kochendem Wasser gelöst, und die Auflösung wieder zur Trockne verdunstet, die erhaltene Salzmasse aber allmählig in einen glühenden Porzellantiegel getragen und darnach noch einmal im Platintiegel geglüht. In einer Retorte wird jetzt die Salzmasse mit so viel Schwefelsäure übergossen, als Salpeter angewandt wurde und bis zur Austreibung aller Kohlensäure und Salpetersäure erwärmt. Es destillirt dabei stets Chlorarsen über, deshalb wird das Destillat abgeraucht und der Rückstand davon dem Rückstande in der Retorte zugefügt. Der letztere wird in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure im Uebermaasse behandelt, und unter wiederholtem Zusatze von schwefliger Säure gekocht, die überschüssige schweflige Säure aber durch dauerndes Kochen verjagt. Aus der so erhaltenen, arsenige Säure enthaltenden Flüssigkeit wird das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und das gewonnene Schwefelarsen weiter nach bekannten Methoden untersucht.

Nach der zweiten Methode wird die durch Verpuffen mit Salpeter wie oben gewonnene Masse nicht durch Schwefelsäure zersetzt, sondern mit dem $1 \frac{1}{2}$ fachen Gewichte Salmiaks gemengt und in einer Retorte bis zum dunklen Rothglühen erhitzt. Hierdurch wird die Arsensäure der Masse

zu arseniger Säure reducirt und mit dem unzersetzten Salmiake sublimirt, während in der Retorte Chlorkalium zurückbleibt. Die sublimirte Masse wird in angesäuertem Wasser aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Auf die grosse Feuerbeständigkeit des arsen-sauren Kalkes, die eine vollkommene Zerstörung der organischen Materie zulässt, gründete *Devergie* folgende Methode. Nach ihm soll die verdächtige Substanz mässig ausgetrocknet, gewogen, dann in einer Porzellanschale mit Wasser gekocht und derselben so viel Aetzkali hinzugesetzt werden, dass alles Organische aufgelöst wird, zu der Auflösung alsdann $\frac{2}{3}$ vom Gewichte der trocknen organischen Substanz salpetersauren Kalkes und $\frac{1}{4}$ so viel Aetzkalk zugesetzt und Alles mit noch etwa erforderlicher Menge Wasser gut gemischt werden. Die Masse, welche jetzt breiartig wird, soll unter Umrühren so lange abgedampft, bis sie eine krümliche Beschaffenheit annimmt, dann so weit erhitzt werden, bis sie braun wird. Indem sie nun sich selbst überlassen wird, tritt eine lebhaftere oder langsamere freiwillige Verbrennung ein, deren Beginn durch Berührung der Masse mit glühender Kohle beschleunigt werden kann, nach deren Vollendung eine mehr oder weniger mit Kohle vermengte weisse Masse zurückbleibt. Der Rückstand soll nun mit Wasser übergossen, erwärmt und so lange mit Salzsäure versetzt werden, als dadurch Aufbrausen entsteht, alsdann die farblose Flüssigkeit von der abgeschiedenen Kohle durch Filtriren getrennt und nach der *Marsh'schen* Methode weiter auf

Arsen geprüft werden. Nach Bedarf muss der Flüssigkeit Salzsäure zugesetzt werden, die auch Detonationen verhindern soll, welche durch Gegenwart von Salpetersäure₂ oder salpetersaurem Kali in der Flüssigkeit entstehen können. Nach *Figuier* lässt man die verdächtigen Substanzen 4 bis 5 Stunden mit schwach alkalischem Wasser im Glaskolben kochen, hierauf erkalten und filtrirt die Flüssigkeit, nachdem zuvor die Fettdecke entfernt ist. Das Filtrat wird, mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockne verdampft, in heissem Wasser aufgelöst, wieder filtrirt und durch die Flüssigkeit so lange gewaschenes *Chlor* geleitet, als dadurch eine Trübung entsteht. Die fast entfärbte, kaum noch organische Substanz enthaltende Flüssigkeit wird durch Filtration vom blassgelben Niederschlage getrennt, durch Erhitzen vom Chlor befreit und indem von *Balard*, *Bérard* und *Ponzin* verbesserten Apparate der Gasentwicklung unterworfen. Als solcher dient eine Glasflasche mit geradem Halse von $\frac{3}{4}$ Litre Inhalt, welche etwa 50 Gr. granulirten arsenfreien Zinks enthält und durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch ein Bohrloch des Korkes reicht das Rohr eines Trichters bis fast auf den Boden der Flasche, im anderen befindet sich eine rechtwinklig gebogene, 7 bis 8 Millim. weite, am äusseren Ende zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre von schwerschmelzbarem Glase, in deren horizontale Theile zuvor einige Stückchen Chlorcalciums und weiter nach der Spitze zu kleine Porzellanscherben gebracht sind. So hergerichtet, wird durch den Trichter 7 fach

verdünnte Schwefelsäure in den Apparat gegossen dann, nachdem alle atmosphärische Luft durch den sich entwickelnden Wasserstoff aus dem Apparate getrieben ist, der horizontale Theil der Ausströmungsröhre zwischen den Porzellanscherben und der Spitze vermittelst eines 1 Decim. langen, 4 bis 5 Centim. breiten Rostes mit brennenden Kohlen glühend gehalten und nun die zu prüfende Flüssigkeit in die Flasche geschüttet. Das Arsen wird sich als Metallring im kühleren Theile der Röhre anlegen, wenn es in der Flüssigkeit war. Nimmt nach etwa zwei Stunden, in welcher Zeit wo möglich alles Zink aufgelöst sein muss, der Metallring nicht zu, so lässt man die Röhre erkalten, überzeugt sich von der Flüssigkeit des Metallanfluges und schmilzt das abgeschnittene Röhrenende oberhalb und unterhalb des Metallringes zu, um es zu den Acten legen zu können.

Lassaigne schlug vor, anstatt das Arsenwasserstoffgas zu verbrennen, es durch eine Auflösung des salpetersauren Silberoxydes zu leiten, wodurch metallisches Silber gefällt wird, arsenige Säure in der Auflösung bleibt. Hiernach das Silber aus dem unzersetzten salpetersauren Silberoxyde zu fällen und die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit Reagentien auf arsenige Säure zu prüfen. Eine blosse Trübung der Silberauflösung durch das Gas ist ungenügend, da eine solche durch Sonnenlicht, Kohlenstoff, reines Wasserstoffgas oder Schwefel verursacht sein kann.

In den *Annal. de Chim. et de Phys.* Frois Ser. II Jain 1841. befindet sich im Berichte *Reg-*

navaults an die Academie über die *Marsh'sche* Methode das Arsen nachzuweisen etc. auch das Verfahren von *Danger & Flandin* mitgetheilt, welches in Folgendem besteht. Die organische Materie wird mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes reiner concentrirter Schwefelsäure in einer Porzellanschale übergossen und unter Umrühren erhitzt, bis dieselbe unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt und eine zerreibliche Masse darstellt; diese wird nach dem Erkalten mit etwas Salpetersäure oder Königswasser übergossen und unter Umrühren und Erhitzen aufs Neue zur Trockne abgeraucht. Durch Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Wasser bekommt man eine klare Flüssigkeit, die alles Arsen als Arsensäure enthält und, mit Schwefelsäure versetzt, in einem zur Wasserstoff-Entwicklung geeigneten Apparate geprüft werden kann.

Danger & Flandin gaben einen eigenen ziemlich complicirten Apparat zu dieser Untersuchung an, der am citirten Orte abgebildet ist und füglich wohl durch einfachere ersetzt werden kann.

Duflos & Hirsch änderten die Methode von *Danger & Flandin* dahin ab, dass sie die Verkohlung der organischen Materie durch Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte im Sandbade vornahmen und eine etwas Wasser enthaltende Vorlage mit der Retorte in Verbindung brachten. Nachdem die Verkohlung vollbracht war, schütteten sie auf die Masse in der Retorte etwas reine Salzsäure, der $\frac{1}{10}$ chlorsaures Kali zugesetzt war, erhitzten das Ganze, kochten es dann mit Wasser aus und filtrirten die Flüssigkeit ab, wel-

che nun, mit dem schweflige Säure enthaltenden Inhalt der Vorlage gemischt, so lange gekocht wurde, bis sie nicht mehr nach schwefliger Säure roch. *D. & H.* fanden durch Versuche, dass es die Arbeit erleichtere und ein Uebersteigen der Masse weniger leicht veranlasst werde, wenn die organischen Stoffe vor der Anwendung getrocknet werden.

Pettenkofer fand im Jahre 1842 im chemischen Laboratorio zu München Gelegenheit, nachfolgende, von ihm angegebene, sehr zweckmässige Methode unter der Aufsicht von *Fuchs, Vogel, Buchner* in einem gerichtlichen Falle an einer über ein Jahr alten Leiche als gut zu erproben.

Nach *P.* wird die organische Materie, die im gegebenen Falle aus Stücken der Leber, des Mastdarmes und des Muskelfleisches sammt Haut bestand, mit Aetzkali und Wasser gekocht, bis dieselbe fast aufgelöst ist, das Flüssige durch feine Leinwand abgeschieden und die noch warme Flüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt, dass erstere stark sauer reagirt. Die aufs Neue kolirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und derselben so lange Gerbstoffauflösung, welche *P.* nach *Leconnets*, in *Buchners Repert.* 2 St. Bd. vi. S. 98 angegebener Vorschrift bereitete, zugesetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht, dann, vom Niederschlage durch Filtriren und Coliren befreit, in einen Wasserstoff-Entwicklungs-Apparat gebracht.

Als Apparat benutzte *P.* eine *Woulf'sche* Flasche von sechs Unzen Capacität mit zwei Mündungen, die gekörnten Zink enthielt. Die

Mündungen der Flasche waren durch Körke verschlossen und durch einen der Körke reichte eine Trichterröhre bis fast auf den Boden der Flasche, durch den anderen führte eine rechtwinklich gebogene Glasröhre von $1\frac{1}{2}''$ Durchmesser gleich weit mit dem Korke in dieselbe. Der senkrechte Schenkel der Glasröhre war in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen, der horizontale hingegen durch Kork mit einer, gröblich zerkleinertes Chlorcalcium enthaltenden Röhre verbunden. An dem anderen Ende der Chlorcalcium — Röhre war eine gerade 8" lange, zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase eingepasst, deren Wandung $1\frac{1}{4}''$ und deren Durchmesser $1\frac{1}{2}''$ betrug. Die Röhren wurden durch Gabelstative gestützt. — Die Endröhre des Apparates führte durch zwei Löcher, welche in der Mitte eines kegelförmigen Kamines von dünnem Kupferbleche diametral angebracht waren. Der Kamin war so gestellt, dass der Kork, mit dem die Glasröhre befestigt war, nicht von der Hitze leiden und letztere von dem heissesten Theile einer Weingeistflamme umgeben werden konnte.

In den Apparat wird verdünnte Salzsäure durch die Trichterröhre gegossen, so wohl um die Luft aus demselben zu treiben, als auch um darnach Zink und Salzsäure zu prüfen. Nachdem dieses vollbracht und die Röhre im Kamine hinlänglich erhitzt ist, wird die zu prüfende Flüssigkeit in den Apparat gegossen, worauf sich alsbald im kälteren Theile der Röhre ausserhalb des Kamines ein braunschwarzer metallglänzender

Ring in derselben bilden wird, wenn die Flüssigkeit Arsen enthielt. Um etwa bei dieser Operation entweichendes Arsen-Wasserstoffgas zu benutzen, kann man die Spitze des Endrohres umbiegen, das Gas entzünden und eine Porzellan-Platte über die Flamme halten. Nimmt ein in der Röhre entstandener Ring nicht mehr zu, so wird Weingeistlampe und Flasche entfernt, in die letztere, nachdem sie gereinigt ist, Schwefeleisen gebracht und der Apparat wieder zusammengesetzt. Auf das Schwefeleisen wird verdünnte Schwefel- oder Salzsäure geschüttet, durch den entwickelten Schwefelwasserstoff die Luft aus dem Apparate getrieben und nun der Metallring durch eine Weingeist-Lampe unter Beihilfe des Löthrohres erhitzt, worauf derselbe sich in gelbe Dämpfe verwandelt, welche sich im kühleren Theile der Röhre nach vorne gleich wieder ringförmig anlegen. Nun wird die Endröhre abgenommen, mit der Spitze in ein enges Glas mit Liq. ammon. caust. gestellt und die Flüssigkeit, durch Verdünnen der Luft in der Röhre mit dem Munde in derselben auf und ab bewegt, wodurch das Schwefelarsen in der Röhre sich auflösen wird und durch Verdunsten des Flüssigen, oder Neutralisation der Flüssigkeit mit Salzsäure und Filtriren gewonnen werden kann. Die Röhre kann auch mit dem Schwefelarsen, nachdem sie an beiden Enden zugeschmolzen ist, den Acten beigelegt werden.

Sehr kleine Mengen des Arsens werden so noch leicht erkannt, da ihr Volumen durch Aufnahme von $1 \frac{1}{2}$ Aequivalenten Schwefel bedeutend vermehrt wird. Hatte sich in der Röhre kein

Arsen, sondern Antimon abgelagert, so wird dieses, mit Schwefelwasserstoff, wie angegeben, behandelt, kermesroth und behält auch diese Farbe beim Erkalten. Der Antimonanflug unterscheidet sich auch dadurch vom Arsen, dass sich aus ersterem mit Schwefelwasserstoff fast nur unter Beihilfe des Löthrohres Schwefelantimon bildet, während Schwefelarsen schon bei der Hitze einer Weingeistflamme entsteht. Der Kermes wird auch durch längeres gelindes Erhitzen grau, indem er dabei aus dem amorphen in das krystallisirte Schwefelantimon übergeht. Auch die Flüchtigkeit des Schwefelarsens in der Hitze dient zur Unterscheidung desselben vom Schwefelantimon, und Gemenge von beiden können durch Erwärmen getrennt werden, wobei sich das Schwefelarsen an den Enden des erwärmten Beschlags nach vor- und rückwärts ansetzt, während das Schwefelantimon in der Mitte bleibt.

Meillet suchte sich zuerst reines Zink dadurch zu bereiten, dass er käufliches Zink durch Schmelzen und Giessen in heisses Wasser granulirte, dann, mit $\frac{1}{4}$ Salpeter abwechselnd geschichtet, in einen Tiegel brachte, mit einer Schicht Salpeter bedeckte und so erhitzte, dass alles Zink nach vollbrachter Verpuffung völlig schmolz, um es nach Entfernung der Schlackendecke in Stangenform giessen zu können. Solches Zink soll arsenfrei sein.

Das auf gewöhnliche Art entwickelte Wasserstoffgas wird nun in ein cylindrisches Glas mit Salpetersäure geleitet, wobei Arsenwasserstoff als Arsensäure in der Flüssigkeit zurück bleibt. Nach

beendigter Gasentwicklung wird die Salpetersäure zur Trockne abgeraucht und der in Wasser gelöste Rückstand mit Reagentien geprüft. Antimon würde als Antimonsäure ungelöst zurückbleiben, wenn es im Wasserstoffgase sich vorfand.— Die vollkommene Zerstörung der organischen Materie ist nach der Methode von *Fordos & Gélis* die Hauptbedingung zur sicheren Ausführung der *Marsh'schen* Untersuchungsweise. *Fordos & Gélis* empfehlen deshalb, die organischen Substanzen durch Kochen mit verdünnter Kalilauge aufzulösen, die erkaltete Auflösung mit Salpetersäure zu neutralisiren, und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abzdampfen. Die so gewonnene, gelblich weisse Salzmasse bei kleinen Mengen in einen glühenden Schmelztiegel zu schütten und nach vollbrachter Verpuffung und Zerstörung aller organischen Materie die Salzmasse im Tiegel mit Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Spuren von Salpetersäure zu kochen, dann zur Prüfung damit wie gewöhnlich zu verfahren. Erfordert die Auflösung der organischen Materie viel Kali, so kann man die Sättigung desselben mit einem Gemenge aus Salpetersäure und Salzsäure vornehmen, um nicht zu viel Salpeter zu bilden.

Reinsch hat eine s. g. Kupferarsenikprobe angegeben, welche darin besteht, dass verdächtige Flüssigkeiten oder Abkochungen verdächtiger organischer Stoffe mit Salzsäure angesäuert und mit Kupfer gekocht werden, wodurch sich das Arsen metallisch mit eisengrauer Farbe so vollständig am Kupfer ablagert, dass in der Flüssigkeit

selbst mittelst des *Marsh'schen* Apparates kein Arsen mehr entdeckt werden kann. Die Kupferbleche oder der Kupferdraht werden vor der Anwendung mit Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Löschpapier abgerieben.

In einer Flüssigkeit, welche arsenige Säure in 100,000 facher Verdünnung enthält, wird das Kupfer noch eisengrau; selbst bei 1,000,000 facher Verdünnung entsteht nach *R.* noch eine sichtbare Reaction. Da nun auch andere Metalle die Eigenschaft haben, sich unter beschriebener Behandlung am Kupfer abzulagern, von welchen die edleren schon durch die Farbe erkennbar, Wismuth und Antimon aber dem Arsen schon ähnlicher sind, so entsteht die Nothwendigkeit, den Kupferbeschlag weiter zu prüfen. Zur Unterscheidung der Arsenablagerung von anderen Metallablagerungen empfiehlt *R.*, das Kupfer behutsam mit Wasser abzuspülen, zu trocknen, in eine 15" lange, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre zu bringen, an diese dann eine kleine gebogene Glasröhre mittelst eines durchbohrten Korkes zu befestigen und nun die Stelle der Röhre, wo das Kupfer liegt, durch eine Weingeistflamme zu erhitzen. Arsenige Säure legt sich bei dieser Operation im kälteren Theile der Röhre in glänzenden Krystallen an, wenn man aber während des Erhitzens gelinde Luft durch die kleine Röhre bläst, wird die arsenige Säure als weisser Dampf fortgetrieben, sich im Ende der Röhre pulverförmig anlegen. Der so erhaltene Sublimat kann weiter mit Reagentien geprüft werden, wenn derselbe, nach dem die Spitze der

Röhre zugeschmolzen ist, durch Salzsäure oder Kali in Auflösung gebracht wurde.

Man kann auch das Arsen vom Kupfer durch verdünnte Salpetersäure auflösen und die Auflösung nach dem *Marsh'schen* Verfahren prüfen, oder auch das Arsen vom Kupfer metallisch abscheiden, wenn man das Kupfer in einer Glasröhre erhitzt, durch welche Wasserstoff strömet, an der Ausmündung der Röhre das Gas entzündet und kalte Körper, wie Porzellan, Glas, über die Flamme hält.

Orfila hat zwei Methoden zur Ausmittlung des Arsens angegeben, bei welchen besonders auf seine Erfahrung Rücksicht genommen ist, nach welcher, wenn nach einer Vergiftung kein Arsen mehr im tractus intestinalis gefunden wird (da es aus diesem durch Arzneien fortgeschafft sein kann) solches dennoch sich in den flüssigen und festen Theilen des Körpers nachweisen lässt, indem stets Gift absorbirt wird, wenn es den Tod des Individuums zur Folge hatte. Es kann hiernach also die ganze Leiche Gegenstand der Untersuchung werden. Da die in thierische Materie enthaltenden Flüssigkeiten gelöste arsenige Säure unvollkommen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so wird die durch Auskochen gewonnene, mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit einer zweiten Behandlung unterworfen, welche letztere wiederum für sich allein nicht genügt, da sie nach *O.* stets einen Verlust an Arsen mit sich führt, man also durch beide vereint streben muss, möglichst vollständig das Arsen zu erhalten. Es werden nach *Orfila* zuerst die zerkleinerten Theile

der Leiche mit destillirtem Wasser und sehr wenig Aetzkali (so dass zur ganzen Leiche 10 bis 12 Gran Kali genommen werden) sechs Stunden gekocht, wobei das verdampfte Wasser ergänzt werden muss. Hierauf wird die Flüssigkeit durch Leinwand kolirt, der Rückstand ausgepresst und aufbewahrt, die Flüssigkeit aber ruhig zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das Fett von derselben abgenommen, mit Wasser noch einmal gekocht, die wässrige Flüssigkeit mit der anderen vereinigt, das Fett aber dem festen Rückstande beigegeben. Die Flüssigkeit wird nun 2 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann, mit Salzsäure schwach angesäuert, 15 Minuten lang gekocht, hierauf bei einer Temperatur von 15 bis 20°R hingestellt zur Ablagerung des Niederschlages, der aus Schwefelarsen und organischer Materie besteht. Da die Ablagerung des Schwefelarsens in thierischen Flüssigkeiten sehr langsam vor sich geht und mehrere Wochen dauern kann, so empfiehlt *Orfila*, auch die Flüssigkeit zur Syrupskonsistenz einzudampfen, dann mit hinreichend Weingeist zu versetzen, um die thierischen Substanzen abzuscheiden und durch die durch Filtriren gewonnene, geistige Flüssigkeit Schwefelwasserstoff zu leiten. — Der durch Filtriren gewonnene Niederschlag wird mit Salpetersäure oxydirt und zur Trockne abgeraucht, der Rückstand, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, im *Marsh'schen* Apparate geprüft.

Brachte diese Behandlungsweise der untersuchten Substanzen kein vollkommenes Resultat, so werden die Rückstände entweder mit Salpeter-

säure, oder Salpeter in nun anzugebender Weise behandelt.

Zur Behandlung mit Salpetersäure werden die Flüssigkeiten zur Trockne abgedampft, die festen organischen Theile gleichfalls möglichst ausgetrocknet. Hierauf wird in einer Porzellanschale doppelt so viel Salpetersäure, als die organische Substanz beträgt, über Kohlenfeuer gelinde erhitzt und nach und nach die organische Materie hineingeworfen; denn wird dieselbe auf einmal in die Schale gebracht, so steigt die starkschäumende Flüssigkeit leicht über. Es entwickelt sich sogleich Stickstoffoxydulgas, die Flüssigkeit fängt an zu kochen und die organischen Stoffe werden aufgelöst. Bald aber wird die Flüssigkeit braunroth und die Masse verdickt sich; durch längeres Erhitzen beginnt die Masse unter Entwicklung eines starken Rauches sich zu verkohlen. Das Feuer wird jetzt entfernt, die kohlige Masse in der Schale nach dem Erkalten zerrieben, und eine halbe Stunde mit destillirtem Wasser gekocht, die vom kohligen Rückstande dann abfiltrirte Flüssigkeit aber nach *Marsh* Methode geprüft.

Sollte die nach dem Grade der stattgefundenen Verkohlung mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit im Apparate stark schäumen, so suche man dieses durch kleine Mengen von Olivenöl zu verhindern; gelingt dieses aber nicht, so kann man die Flüssigkeit in einen grossen Glastrichter, den man unten mit dem Finger verschliesst, giessen. Der Schaum wird sich im Trichter auf die Flüssigkeit begeben, und diese kann durch behutsame

Hinwegnahme des Fingers in die zuvor vom Schäume durch Ausspülen gereinigte Flasche zurück geschüttet werden.

Die angegebene Methode wurde von *Orfila* zur Untersuchung der Leiche des *Laffarge* in Tulle angewendet. - Versuche zeigten *Orfila*, dass verschiedene Theile des Körpers ungleiche Mengen Salpetersäure zur Verkohlung erfordern. So bedürfen:

3 Unzen	getrocknetes Blut	7 Unzen	Säure
6 „	„ „	Gehirn 2 ℥ 4	„ „
5½ „	„ „	Lungen 1 ℥ „	„ „
1½ „	„ „	Herz „ 5	„ „
12 „	„ „	Leber 2 ℥ 10	„ „
1¼ „	„ „	Milz 3½	„ „
3 „	„ „	Mag. u. Eingeweid. 9	„ „
2 „	„ „	Nieren 6	„ „
22 „	„ „	Muskelfleisch 4 ℥ 4	„ „

Die Behandlung mit Salpeter, welche dann Vorzüge hat, wenn die zu untersuchenden Substanzen sehr fett sind und dieselben daher, mit Salpetersäure behandelt, eine bituminöse Kohle geben würden, deren Abkochung im *Marsh'schen* Apparate schäumt, was die vollständige Verkohlung mit Salpeter nicht zulässt, besteht in folgendem: Die mit Schwefelwasserstoff behandelte, vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit den festen Rückständen und etwa einem Pfunde Salpeter zur Trockne abgedampft, die getrocknete, gröblich gepulverte Masse aber bei kleinen Portionen in einen glühenden hessischen Tiegel getragen. Hat nach der Verpuffung der ersten Portion die Masse im Tiegel eine schwarze Farbe,

so ist dieses ein Zeichen, dass der verwandte Salpeter nicht hinreicht, um alle thierische Materie zu oxydiren, und es muss deshalb der Masse noch Salpeter zugesetzt werden. Nach beendeter Verpuffung wird die Salzmasse im Tiegel, welche aus Salpeter, salpetrigsaurem Kali, kohlensaurem Kali, arsensaurem Kali, vielleicht arsensaurem Kalke, den Salzen der organischen Substanz und Eisen besteht, in wenig destillirten Wassers aufgelöst, die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure stark angesäuert und etwa 10 Minuten in einer Porzellanschale gekocht, damit Kohlensäure und salpetrige Säure aus der Flüssigkeit entweichen, welche im Apparate eine Explosion veranlassen könnten. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach *Marsh* auf Arsen geprüft. *Orfila* bedient sich dazu der einfachsten Apparate nach *Marsh* und empfiehlt besonders den von *Chevallier* angegebenen.

Nach *Duflos* & *Hirsch* soll, wenn nicht auf mechanischem Wege durch Auslesen arsenige Säure gewonnen werden kann, die zu untersuchende Substanz, wenn es erforderlich, durch Zerschneiden und Zerreiben zerkleinert, mittelst eines Trichters in eine passende Tubulatrete gebracht und so viel Salzsäure von 1,08 darauf gegossen werden, als das Gewicht der festen Bestandtheile des zu untersuchenden Körpers beträgt, das Gemenge umgeschüttelt und der Tubus mit einem guten Stöpsel geschlossen werden. Hierauf soll die Retorte so in ein Chlorcalcium — Bad gelegt werden, dass der Hals derselben bis in den Bauch einer, etwa eine Unze destillirten

Wassers enthaltenden Vorlage reicht, der Inhalt derselben aber durch eine daruntergesetzte Weingeistlampe zum Sieden gebracht werden. Der Bedarf an Salzsäure kann dadurch ermittelt werden, dass man einen Theil des zu Untersuchenden zur Trockne abdampft und wiegt. Ein Uebermass an Salzsäure hindert nach *D & H.* die Fällung sehr geringer Mengen von Schwefelarsen. Der Inhalt der Retorte wird so lange siedend erhalten, bis die Flüssigkeit grösstentheils überdestillirt ist und der Rückstand dick wird. Nachdem nun die Vorlage entfernt ist, wird der Rückstand in der Retorte mit der doppelten Menge alkoholisirten Weingeists vermischt und nach einiger Zeit die Flüssigkeit abgeseiht, der Rückstand aber auf dem Kolatorio mit rectificirtem Weingeiste einige Male ausgewaschen. Von der nun filtrirten Flüssigkeit wird durch Destillation aus der gereinigten Retorte der Weingeist abgezogen, hierauf das zuerst gewonnene saure Destillat, welches Spuren von Ghlorarsen enthalten kann, mit dem Rückstande in der Retorte gemischt und in diese in ein Becherglas geschüttete Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Uebermasse geleitet. Das Glas wird alsdann leicht bedeckt, mit der Flüssigkeit an einen 50 bis 60° warmen Ort gestellt, bis die letztere nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, hierauf der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag gesammelt und mit destillirtem Wasser ausgesüsst. Der getrocknete Niederschlag auf dem Filter wird, wenn seine Menge gering ist, mit Ammoniak davon aufgenommen, dann der Rückstand nach dem Verdunsten des Ammoniaks

in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 übergossen und die Masse zur Trockne abgedampft. Der jetzt bleibende Rückstand endlich wird mit 6 bis 8 Theilen verkohlten Weinstens gemengt und in dem von *Berzelius* angegebenen Apparate unter Wasserstoff, wie bei dessen Methode angegeben ist, geglüht. Die Kohle des schwarzen Flusses soll die Masse porös und der Einwirkung des Wasserstoffs zugänglicher machen. Grössere Mengen, z. B. mehrere Grane des durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlages werden in verdünnter Kalilauge aufgelöst, der Auflösung eben so viel Salpeter zugesetzt, als das Kali der Lauge wiegt, und die Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockue verdunstet, der Salzurückstand aber allmählig bis zum Schmelzen erhitzt. Der Salzurückstand in der Schale, welcher nach dem Schmelzen aus arsensaurem, schwefelsaurem, kohlensaurem und salpetersaurem Kali besteht, wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach übersättigt und zur Verjagung der Kohlensäure erhitzt, dann durch Kalkwasser gefällt. Der auf einem Filter gesammelte, mit Kalkwasser ausgewaschene, arsensaure Kalk wird noch feucht mit 4 Theilen eines geglühten Gemenges aus Borax und Kohle zusammengerieben, die getrocknete bröckliche Masse aber in einer Reductionsröhre allmählig bis zum Glühen über einer Weingeistlampe erhitzt bis zur Reduction des Arsens, welches sich in kühleren Theile der Röhre anlegen wird. Es versteht sich, dass der leere Theil der Röhre von anhängendem Pulver, so wie von der sich anfangs anlegenden Feuchtigkeit gereinigt

werden muss. *Georg Fownes* empfiehlt, breiartige Massen und organische Materien enthaltende Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, damit Amylum und mucilaginöse Theile in denselben zu *Dextrin* und Zucker umgewandelt werden, Albumin und Kasein gerinnen und die Flüssigkeit klar und dünn durchs Filter laufe. Enthält die organische Substanz viele thierische Gallerte, so ist es zweckmässig, diese durch Galläpfelaufguss vor der Behandlung mit Schwefelsäure zu fällen. Festere organische Stoffe, wie Magen, Gedärme etc. müssen bis zur Auflösung mit verdünnter Kalilauge gekocht werden. Um die thierische Gallerte aus diesen Auflösungen zu fällen, werden dieselben schwach angesäuert und mit hinreichend Galläpfelaufguss versetzt, hierauf, nach Entfernung des Niederschlages, findet erst die Kochung mit Schwefelsäure statt. Die mit verdünnter Schwefelsäure gekochten und erkalteten klaren, sauren Flüssigkeiten werden nun hinreichend mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann aufgekocht, durch ein Filter vom gefällten Schwefelarsen geschieden und das letztere ausgewaschen. Das so gewonnene Schwefelarsen, wenn es gleich eine gelbe Farbe hat, ist selten rein genug zur Reduction; es muss daher in Königswasser gelöst, die Auflösung zur Trockene verdampft, der Rückstand aber in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff in der Weise behandelt werden, dass dieses erst eine Zeitlang durch die Flüssigkeit geleitet, dieselbe alsdann aufgekocht und nach dem Erkalten aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelt und aufgekocht wird. Erst durch diese

Behandlung kann das Arsen, welches in der Auflösung als Arsensäure enthalten ist, vollständig als Schwefelarsen gefällt werden. Das auf dem Filter gesammelte, gewaschene und getrocknete Schwefelarsen soll nun, mit schwarzem Flusse gemengt, in einer Glasröhre zur Reduction des Arsens erhitzt werden. Nach *Roeder* sollen verdächtige Substanzen mit Bleizucker erhitzt werden, um am Alkarsingeruche das Arsen erkennen zu können. Da nach *Bunsen* sich nur Alkarsin bei Anwendung essigsaurer Alkalien bildet und *Ricker* fand, dass Bleizucker, mit arseniger Säure erhitzt, nur dann alkarsinartigen Geruch verbreitet, wenn etwas Schwefel bei dem Gemenge ist, so hat diese Angabe *Roeder's* wenig Werth.---

Nach dem Verfahren, welches *Jacquelain* der Academie vorlegte, werden feste organische Substanzen zerschnitten, zerrieben und mit so viel destillirten Wassers angerührt, dass zu 100 Gramme thierischer Materie ein halbes Litre Wasser kommt. In diese Mischung wird so lange Chlorgas geleitet, bis sie das Ansehen von im Wasser suspendirtem Käse hat. Die Flüssigkeit wird nun aufgeköcht, einige Stunden später durch Leinwand abgeseiht und der Rückstand im Kolatorio mit Salzsäure haltigem Wasser ausgewaschen. Nachdem nun die helle farblose Flüssigkeit bis zur völligen Austreibung des überschüssigen Chlors gekocht ist, wird sie mit 80 Gramme zur Wasserstoffgasentwicklung in den zu beschreibenden Apparat gebracht. Dieser ist eine Flasche mit geradem Rohre zum Eingiessen der Schwefelsäure und einer rechtwinkligen Röhre, deren horizontaler

Theil geglühten und mit Schwefelsäure benetzten Asbest enthält, die ferner mit einer geraden schwerschmelzbaren, 4 Decim. langen und 3 Millim. weiten Glasröhre verbunden ist, durch welche das entwickelte Gas in einen, zur Hälfte mit einer Auflösung von 0,5 Gramme Goldchlorid gefüllten Waschapparat geleitet wird. Die gerade Röhre ist etwa in der Mitte mit einem 1 Decim. langen Stücke Rauschgold belegt und wird mittelst einer Weingeistlampe an einer Stelle erhitzt, wodurch sich das Arsen des zersetzten Arsenwasserstoffs im kälteren Theile der Röhre anlegt, während unzersetztes Arsenwasserstoffgas von der Goldchloridlösung zersetzt wird und in derselben arsenige Säure bildet. Aus der Goldlösung wird hierauf das Gold durch hineingeleitete gasförmige schweflige Säure gefällt, die überschüssige schweflige Säure durch Kochen entfernt, die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und in einer Tubulaturretorte mit Vorlage zur Trockne abdestillirt, um alles rückständige Goldsalz zu zersetzen. Durch Salzsäure haltiges Wasser wird das Lösliche des Rückstandes in der Retorte aufgenommen, die Auflösung mit dem Destillate in der Vorlage vereinigt, um durch Schwefelwasserstoff aus dieser Flüssigkeit das Arsen als Schwefelarsen zu fällen. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen aus der Flüssigkeit entfernt ist, wird das gefällte Schwefelarsen auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet und kann zur Reduction des Arsens nach einer passenden Methode benutzt werden.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Die quantitative Bestimmung des Arsens geschieht nach *H. Rose* am Besten aus der Verbindung desselben mit Schwefel, welche entweder direct, durch Hineinleiten des Schwefelwasserstoffs in arsenhaltige Flüssigkeiten, oder indirect, nachdem erst dieses Verfahren hindernde Stoffe aus denselben beseitigt sind, als Niederschlag gewonnen wird. Da aber das gefällte Schwefelarsen meistens noch mit organischen Materien verunreinigt ist, so muss es mit Salpeter verpufft werden und hierauf die Salzmasse in Wasser aufgelöst die Auflösung mit Salzsäure oder Essigsäure schwach angesäuert, dann mit Schwefelwasserstoff — Ammoniak im Ueberschusse versetzt und nach einstündiger Digestion der Mischung durch eine seiner Säuren, z. B. Salzsäure, übersättigt werden. Schwefelwasserstoff — Ammoniak ist hier anzuwenden, weil die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff so schwer zersetzt und gefällt wird. Der Niederschlag, welcher aus Schwefelarsen und Schwefel besteht, wird auf einem zuvor getrockneten, gewogenen Filtrum gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum gewogen. Ein genau gewogener Theil des Niederschlages wird jetzt durch Königswasser vollkommen oxydirt, kann aber auch, mit drei Theilen Salpeters und zwei Theilen kohlensauren Natrons gemischt, durch Schmelzen in einer Porzellanschale verbrannt werden. — Die Auflösung des auf die eine oder andere Art behandelten Schwe-

felarsens wird mit Salzsäure angesäuert und durch Chlorbaryum gefällt. Der gefällte schwefelsaure Baryt wird auf ein zuvor getrocknetes, gewogenes Filtrum gesammelt (denn der arsensaure Baryt bleibt aufgelöst) ausgewaschen, getrocknet, mit dem Filtrum gewogen und nach dem Gewichte desselben die Quantität Schwefel berechnet, welche mit Arsen in der gewogenen Menge des Schwefelarsens verbunden war. So viel also das Schwefelarsen mehr wog, als der Schwefel im schwefelsauren Baryt beträgt, war Arsen, dessen Gewicht, von dem des Schwefelarsens abgezogen, wiederum die Menge des Schwefels anzeigt. Nach der Menge des Arsens im gewogenen Niederschlage wird alsdann die des gesammelten Niederschlages berechnet.

Man kann auch nach *Berthier* ein gewogenes Quantum metallischen Eisens in Salpetersäure auflösen, diese Auflösung mit einer Flüssigkeit vermischen, in welcher Arsen als Arsensäure enthalten ist, z. B. Auflösungen des nach *Rose* behandelten Schwefelarsens oder nach *Rapp* behandelter vergifteter Massen, und die Flüssigkeit mit Ammoniak im Uebermaasse versetzen. Eisenoxysalz muss hierbei im Ueberschusse angewendet werden. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Von dem Gewichte des Niederschlages wird nun das Gewicht des Eisenoxydes abgezogen, welches aus dem angewandten metallischen Eisen entstehen musste, und, was der Niederschlag mehr wiegt als Arsensäure, berechnet.

Berzelius hat vorgeschlagen, das Arsen quan-

titav aus dem Arsenwasserstoffe dadurch zu bestimmen, dass eine hinreichend lange Glasröhre, in welcher sich ein gewogenes Quantum Kupferoxyd befindet, mit einem geeigneten Apparate zur Gasentwicklung horizontal verbunden, die atmosphärische Luft im so konstruirten Apparate durch Wasserstoff ersetzt und nun das Kupferoxyd mittelst einer Weingeistlampe zum Glühen erhitzt wird, damit es von dem durch das Rohr strömenden Wasserstoffe zu Kupfer reducirt werde, und hiernach die arsenikalische Flüssigkeit in die Gasentwicklungs - Flasche zu bringen, während das Glühen des Kupfers fortgesetzt wird. Das Arsen des sich nun entwickelnden Arsenwasserstoffs wird sich mit dem Kupfer zu Weisskupfer verbinden und ist nach der Gewichtszunahme des im bestimmten Quantum Kupferoxydes enthaltenen Kupfers zu berechnen. Die Menge des Arsens ist jedoch um $\frac{1}{3}$ höher anzuschlagen, als die aus dem Weisskupfer berechnete, da Versuche gezeigt haben, dass nur $\frac{2}{3}$ des zum Experimente benutzten Arsens als Arsenwasserstoff entweichen, während $\frac{1}{3}$ desselben beim Zink bleibt.

Mann kann zu dem Versuche auch geglühtes und gewogenes Kupferoxyd der Einwirkung des Arsenwasserstoffs aussetzen. Dieses ist nach *Duflos & Hirsch* deshalb vorzuziehen, weil das Kupfer so nicht von Kohle verunreinigt wird, welche aus Kohlenstoff haltigen Beimengungen des Wasserstoffgases sich ablagern kann, indem diese durch den Sauerstoff des Kupferoxydes gleich verbrannt wird.

D. & H. empfehlen zu dieser Operation ein 10"

langes, am äusseren Ende im stumpfen Winkel aufwärts gebogenes Glasrohr, in welches eine zuvor gewogene, 1 1/2" lange Schicht eines grobkörnigen, durch Glühen des Salpetersauren Kupferoxyds gewonnenen Kupferoxydes nahe der Umbiegungsstelle sich befindet. —

Unter den jetzt abgehandelten Methoden zur Ausmittlung des Arsens in organischen Gemengen giebt es viele brauchbare, durch welche selbst sehr kleine Mengen von Arsen auf mehr oder weniger umständlichem Wege zu entdecken sind. Auf das mögliche Vorkommen vegetabilischer Gifte nimmt *Malle* allein Rücksicht, während die anderen Vorschriften fast nur arsenige Säure im Auge haben und selbst mineralische Gifte unbeachtet lassen. Jedoch trifft der letzte Vorwurf die Methode von *Wackenroder*, nach welcher Chlorkalk angewandt wird, nicht, da nach dieser alle Metalle mit Ausnahme des Silbers in Auflösung gebracht werden. Dieses Metall ist indess leicht im Rückstande nachzuweisen. Zu beachten ist bei dieser Methode auch, dass etwa aufgelöstes Zink nicht durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Flüssigkeit gefällt wird. Diese Methode hat ferner das Gute, dass bei ihrer Anwendung faule Gerüche in Zersetzung begriffener organischer Materien zerstört werden und dass die

Flüssigkeit, besonders wenn die zu untersuchende organische Materie mehr vegetabiler als animaler Natur ist, leicht und klar durch's Filter geht. Die Methoden von *Rose*, *Berzelius*, *Liebig* haben das Unangenehme mit anderen Verfahrensarten, welche Kochen der organischen Materie mit Kali, oder Abdampfen und Eintrocknen derselben vorschreiben, dass die Arbeit, besonders wenn die organische Materie animaler Natur ist und sich im hohen Grade in Zersetzung befindet, sehr ekelhaft und abschreckend wird. Die Methoden von *Berzelius* und *Liebig* liefern übrigens ein höchst günstiges Resultat und verdienen ihrer Genauigkeit wegen alle Empfehlung; sie haben den Vorzug vor *Rose's* Methode, dass durch Schwefelwasserstoff sicherer das Arsen aus der sauren Flüssigkeit geschieden wird, wie durch Kalkwasser, da bei Gegenwart von Chlorammonium in der Flüssigkeit arsenigsaurer Kalk gelöst bleibt. Vor den Methoden nach *Marsh* haben die genannten den Vorzug, dass nicht so leicht Täuschung, durch fremde Methode oder unreine Reagentien (Zink, Schwefelsäure etc) veranlasst, stattfinden kann.

Die Vorschriften, welche die Zerstörung der organischen Materie durch Verpuffen mit hinreichend Salpeter bezwecken, verdienen gewiss bei trockenen Substanzen den Vorzug, wenn Versuche dargethan haben, dass selbst kleine Verluste an Arsen nicht beim Glühen vorkommen.

Die Untersuchung nach *Marsh*, besonders die verbesserten Methoden, welche indess der leichten Irrungen wegen grosse Umsicht erfordern, gewäh-

ren gewiss die genauesten Resultate in Bezug der Auffindung der kleinsten Mengen von Arsen. Jedoch haben die Versuche von *Chevallier, Fordos & Gélis* dargethan, dass nach der ursprünglichen Methode von *Marsh* Schwefelarsen der Beobachtung entgeht.

Pettenkofers Verfahren, dessen Vorzüglichkeit sich mir erprobte, möchte vor anderen der besonderen Empfehlung verdienen. *Danger & Flandins* Verfahren, so wie die Abänderung desselben nach *Duflos & Hirsch* ist bei mehr trockenen Substanzen und reiner Schwefelsäure gewiss sehr brauchbar.

Reinsch Methode ist höchst einfach und giebt Reactionen, wenn sehr kleine Mengen des Arsens vorkommen; da aber das Grauwerden des Kupfers auch aus anderen Ursachen entstehen kann, so darf sie nicht angewandt werden, ohne diese Ablagerung auf dem Kupfer weiter zu prüfen, und es verdient der Beachtung, dass leicht beim Abspülen des Kupfers von der Ablagerung auf demselben verloren geht. Die Verkohlung der organischen Substanz durch Salpetersäure nach *Orfila* ist kostbar, umständlich, eckelhaft und unvollkommen, indem man meist eine schäumende Flüssigkeit erhält.

Duflos & Hirsch nahmen mit Umsicht darauf Bedacht, kein Arsen der Beobachtung entgehen zu lassen, da auch auf etwa gebildetes Chlorarsen Rücksicht genommen wird, welches bei der Methode von *Wackenroder* nicht geschieht; dennoch ist die Methode bei grosser Genauigkeit etwas umständlich. Das Zersetzen der organischen

Materien in Flüssigkeiten durch Chlor ist, wenn diese z. B. *Gelatina animalis* enthalten, sehr langweilig oder unvollkommen, und in solchen Fällen ist der von *Brandes* empfohlene Vorschlag *Patons* sehr brauchbar.

Obgleich nun viele der angeführten Methoden bei der Anwendung ein hinreichendes Resultat liefern, so möchten doch die Methoden von *Berzelius*, *Liebig*, *Wackenroder* (d. h. mit Chlorkalk), *Malle*, *Fordos & Gelis*, *Pettenkofer*, *Duflos & Hirsch* in den meisten Fällen den Vorzug verdienen und die für den gegebenen Fall passende, so wie die Wahl einer der anderen besseren Methoden nach der Eigenthümlichkeit des zu untersuchenden Stoffes vom Experimentator zu wählen sein.

Anhang.

Da es, durch den Prozess der *Laffarge* hervorgerufen, eine wichtige Frage geworden ist, ob im Normalzustande im menschlichen Körper und namentlich in den Knochen Arsen enthalten sei oder nicht, und die Stimmen noch jetzt darüber getheilt sind, so hielt ich es nicht für unzweckmässig, selbst darüber Versuche anzustellen, um mich von der Gegenwart oder Abwesenheit des Arsens im Knochen selbst zu überzeugen.

Devergie und *Orfila* glaubten zuerst Arsen in menschlichen Knochen gefunden zu haben, später behaupteten *Raspail* und *Couerbe* sein Vorkommen in jedem Thierkörper, van der *Brock* und Andere fanden es gleichfalls in Knochen. *Lehmann* fand es nur in Hundeknochen, nicht aber in Menschenknochen, und erklärt das Vorkommen' des selben in Knochen da durch, dass jeder phosphorsaure Kalk, selbst der Apatit, Spuren von Arsen nach seinen Versuchen enthalte. Dagegen wurde später von *Orfila*, so wie von *Pfaff*, *v. Bibra*, *Rees*, *Payen & Chevallier*, *Danger & Flandin*, *Duflos & Hirsch* u. A. das Vorkommen des Arsens in Knochen geläugnet.

Auffallend muss es erscheinen, dass zu allen

Untersuchungsne der Knochen, bei welcheArsen gefunden wurde, Schwefelsäure in Anwendung kam. Ich suchte deshalb bei den von mir angestellten Versuchen diese Säure völlig zu vermeiden und bediente mich einer im *Marsh'schen* Apparate geprüften reinen Salzsäure und mit dieser gleichzeitig geprüften Zinks. Die Knochen, welche ich untersuchte, waren an der Luft getrocknete Schädelsknochen (*os frontis*, *os occipitis*, *ossa bregmatis*) von mehreren Personen, welche ein Paar Tage vorher gestorben waren.

Acht Unzen der gröblich zerstampften Knochen wurden wiederholt mit Kalilauge ausgekocht das Kochen jedesmal ein Paar Stunden unter Ergänzung des verdunsteten Wassers unterhalten, die gewonnenen vereinigten Flüssigkeiten aber mit Salzsäure schwach angesäuert, dann zur Verjagung der Kohlensäure erhitzt und nach dem Erkalten kolirt und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde hierauf in einen Gasentwickelungs-Apparat geschüttet, welcher Zink und Salzsäure enthielt, und in welchem die atmosphärische Luft durch Wasserstoffgas ersetzt, dann durch Prüfung des darnach entwickelten Gases Zink und Salzsäure als rein erkannt war. Das sich hierauf entwickelnde Gas brannte mit gelber Flamme. Die Flamme setzte weder an Porzellanscherben die bekannten Arsen-Anflüge ab, noch konnte in einer darüber gehaltenen 8" langen und hinreichend weiten Glasröhre arsenige Säure durch Reagentien erkannt werden.

Ferner wurden 16 Unzen Knochen mit Salzsäure in der Kälte ausgezogen. Wenn bei dieser Operation eine Portion der Säure nicht mehr

auf die Knochen einzuwirken schien, so wurde die Flüssigkeit abgegossen und andere Säure auf den Rückstand geschüttet. Die der Knochenerde grösstentheils beraubte organische Substanz der Knochen wurde mehrere Male mit Wasser, unter Ergänzung des Wassers, ziemlich lange ausgekocht, dann die dicke leimhaltige Flüssigkeit mit der sauren Flüssigkeit vereinigt, der Rückstand von den Knochen aber noch einmal mit Salzsäure ausgezogen und auch diese Flüssigkeit der anderen beigemischt. Der Leim aus der gewonnenen Flüssigkeit wurde durch Galläpfel-Aufguss gefällt, da Chlor, durch einen kleinen Theil derselben anhaltend geleitet, zu wenig zersetzend und langsam auf die organische Materie in derselben wirkte. Das durch Gerbstoff Gefällte wurde durch Koliren abgeschieden, dann wie das auf der Flüssigkeit abgelagerte Fett mit reinem Wasser ausgewaschen und das abfiltrirte Wasser zur sauren Flüssigkeit gemischt, die Flüssigkeit aber in einen Apparat, welcher Zink und Salzsäure enthielt, und worin die Luft durch Wasserstoff ersetzt war, durch einen Trichter gegossen.

Der Apparat bestand aus einem kleinen, Zink und verdünnte Salzsäure enthaltenden, durch Kork verschlossenen Kolben. Durch den Kork reichte ein Trichter bis fast zum Boden des Kolbens, ferner ein im rechten Winkel in der Mitte gebogenes dünnes Glasrohr von 3 bis 4" Länge bis eben durch denselben. An dieser winkelförmigen Röhre war durch Kork eine zweite weitere, 3" lange befestigt, welche in der Mitte Stückchen getrockneten Chlorcalciums, an beiden Enden aber

etwas Baumwolle enthielt, welche dazu dienen sollte, das Gas zu trocknen und mechanische Beimengungen zurück zu halten. Durch eine 1" lange, dünne Glasröhre stand die Chlorcalcium enthaltende Röhre mit einer 5" langen, weiteren Röhre in Verbindung, welche in der Mitte etwa 3" lang zu einer sehr engen Röhre vor der Weingeistlampe ausgezogen war, endlich war mit dieser Röhre eine dünne, 3" lange, im rechten Winkel gebogene, gleichfalls durch Kork verbunden, deren längerer (2") Schenkel in ein enges zylindrisches Glas reichte, welches eine Auflösung des salpetersauren Silberoxydes enthielt. Die Röhren des Apparates wurden durch Unterlagen gehörig gestützt und die in der Mitte verengte Röhre dem Gasentwickelungs-Apparate möglichst nahe, jedoch mit der Vorsicht, dass der Kork unverletzt blieb, im weiteren Theile durch eine Weingeistlampe glühend erhalten. Salzsäure und Zink waren dadurch zuvor geprüft, dass alles Gas sammt der Luft des Apparates durch eine Auflösung des salpetersauren Silberoxydes geleitet war, welche hernach, auf arsenige Säure geprüft, frei davon befunden wurde. Der Apparat war also so konstruirt, dass alles etwa dem Wasserstoffgase beigemengte Arsenwasserstoff-Gas, welches der Zersetzung in der glühenden Röhre entging, durch die Auflösung des Silbersalzes zersetzt werden konnte. — Nachdem längere Zeit die Gasentwicklung in der Knochenflüssigkeit gedauert hatte, liess sich dennoch weder eine Ablagerung von Arsen in der verengten Röhre erkennen, noch war es möglich, Arsen in der Auflösung des sal-

petersauren Silberoxydes zu entdecken. Die winkelförmige Röhre, welche in die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes führte, wurde nun vom Apparate getrennt, der Kork behutsam aus dem Kolben genommen, der Inhalt des letzteren vorläufig bei Seite gestellt und in den ausgespühlten Kolben Schwefeleisen geschüttet. Nachdem der Kolben wieder durch den Kork genau verschlossen war, wurde durch die Trichterröhre verdünnte Salzsäure gegossen, hierauf, nachdem die atmosphärische Luft des Apparates durch Schwefelwasserstoff ersetzt war, die in der Mitte verengte Röhre durch die Weingeistlampe da glühend gemacht, wo man annehmen durfte, dass sich Arsen aus dem etwa zersetzten Arsenwasserstoffe hätte absetzen können; es liessen sich aber weder gelbe Dämpfe wahrnehmen, noch lagerte sich Schwefelarsen im engeren Theile der Röhre ab.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Glasröhre an dem Platze, wo sie so lange glühend erhalten wurde, ein mattes Ansehen bekam und sich sowohl nach hinten wie nach vorne zu ein zarter matter Ring in derselben gebildet hatte, der durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff unverändert blieb, ohne diese aber wohl Täuschung hätte veranlassen können.

Um mich von der Genauigkeit dieser Untersuchungsweise zu überzeugen, setzte ich der untersuchten Flüssigkeit $\frac{1}{500}$ Gran arseniger Säure oder einen Tropfen einer Auflösung von 1 Gr. arseniger Säure in 100 Gran Wasser zu und behandelte sie im angegebenen Apparate wie die Auflösung der Knochen. Arsen konnte in der

verengten Röhre für sich, deutlicher aber nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen erkannt werden.

Als Resultat dieser Versuche muss ich die Frage: ist Arsen in Knochen der Menschen im normalen Zustande enthalten? mit nein beantworten. — Die kalte Auflösung der Knochenerde aus Knochen in Salzsäure ist sehr zeitraubend und dieser wegen gewiss der Verkohlung derselben durch reine konc. Schwefelsäure nach *Danger & Flandin*, sowie der Behandlung mit Salpeter im Feuer nach *Rapp* nachzusetzen, sie wurde aber angewandt, um Schwefelsäure zu vermeiden und dem Vorwurfe zu entgehen, durch Feuereinwirkung die sehr kleine Menge von Arsen etwa verloren zu haben, ferner auch um nicht durch Wärme mit sich verflüchtigender Salzsäure Chlorarsen zu verflüchtigen.



verengten Röhre für sich, öftlicher aber nach
 der Behandlung mit Schwefelsäure als Stütz-
 belassen erkannt werden.
 Als Ursache dieser Verengerung muss ich die
 Fänge; ist Arsen in Knochen der Knochen im
 normalen Zustande enthalten? mit nicht be-
 stehen. — Die kalte Auflösung der Knochen-
 aus Knochen in Salzsäure ist sehr zeitver-
 und dieser wegen genas der Verengung desel-
 ben durch reine Knochenschwefelsäure nach Vanger-
 le Vanger, sowie der Behandlung mit Salpeter
 im Feuer nach Wapp nachmalen, sie wurde
 aber ungenügend, um Schwefelsäure zu vermeiden
 und dem Vorwurfe zu entgehen, durch Fäulnis-
 Wirkung die sehr kleine Menge von Arsen et-
 wa verloren zu haben, Ferner auch an nicht durch
 Wässer mit sich verflüchtigen Salzsäure Chlor-
 arsen zu verflüchtigen.

Hansmann, Chr. Nicolaus Heinrich,

Über die Eigenschaften des Arsens und die Methoden, dasselbe bei
Vergiftungen zu entdecken mit einer Untersuchung über das Vorkommen des
Arsens in menschlichen Knochen

Würzburg 1844

Diss. 2161,13

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10852243-9